

การสลายพาราคลอโรฟินอลโดยใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันร่วมกับ
ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์/ไดอะตอมไมต์

p-CHLOROPHENOL DEGRADATION USING PHOTO-FENTON PROCESS
VIA Fe-DOPED TiO_2 /DIATOMITE CATALYST

วงศ์กร สองเมืองแก่น

WONGSAKORN SONGMUANGKEAN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2562

KMITL-2019-EN-M-220-098

การสลายพาราคลอโรฟีนอลโดยใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันร่วมกับ
ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์/ไดอะตอมไมต์

p-CHLOROPHENOL DEGRADATION USING PHOTO-FENTON PROCESS
VIA Fe-DOPED TiO₂/DIATOMITE CATALYST

วงศ์กร สองเมืองแก่น

WONGSAKORN SONGMUANGKEAN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2562

KMITL-2019-EN-M-220-098

p-CHLOROPHENOL DEGRADATION USING PHOTO-FENTON PROCESS
VIA Fe-DOPED TiO₂/DIATOMITE CATALYST

WONGSAKORN SONGMUANGKEAN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-EN-M-220-098

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสลายพาราคลอโรฟินอลโดยใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์/ไดอะตอมไมต์
นักศึกษา	นายวงศกร สองเมืองแก่น
รหัสประจำตัว	60601078
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดรพรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.พงษ์เสริฐ ศรีพรหม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์/ไดอะตอมไมต์ (Fe-doped TiO₂/diatomite) โดยใช้วิธีการเตรียมแบบ Sol-gal และ Dry-Impregnation method การสังเคราะห์ได้มีการใส่ปริมาณเหล็กที่แตกต่างกัน คือ 1%wt, 5%wt. และ 10%wt. พบว่าปริมาณเหล็กมีผลอย่างป็นนัยสำคัญต่อการสลายพาราคลอโรฟินอล และปริมาณที่เหมาะสมที่สุด คือ 5%wt. คุณลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์โดยวิธี X-ray Diffraction (XRD) The Brunauer-Emmett-Teller (BETmethod) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ X-ray Fluorescence (XRF) การทดลองการสลายพาราคลอโรฟินอลถูกออกแบบโดยใช้การออกแบบแบบ Box-Behnken design (BBD) โดยมีปัจจัยที่สนใจทั้งหมด 5 ปัจจัย จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอล คือ pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 25 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1.1 กรัมต่อลิตร กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 27 นาที ซึ่งได้ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลอยู่ที่ 99.4% กลไกการสลายพาราคลอโรฟินอล คือ ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลทำให้เกิดฟินอล และตรวจพบเจอไฮโดรควิโนน ซึ่งเป็นไปได้ว่าจะเกิดจากอนุมูลไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลและฟินอล จากนั้นจะเกิดการสลายอย่างต่อเนื่อง จะเกิดผลิตภัณฑ์ดังนี้ 1,4-benzoquinone กรดฟอร์มิก กรดอะซีติก และสลายจนกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

คำสำคัญ: พาราคลอโรฟินอล ปฏิกิริยาเฟนตัน Box-Behnken design

Thesis	p-chlorophenol Degradation using Photo-Fenton Process via Fe-doped TiO ₂ /diatomite Catalyst
Student	Mr.Wongsakorn Songmuangkean
Student ID.	60601078
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2019
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr.Pornsawan Assawasaengrat
Thesis Co-Advisor	Dr.Pongsert Sriprom

ABSTRACT

This research studied the degradation of p-chlorophenol using photo-Fenton process via Fe-doped TiO₂/diatomite catalyst. The catalyst was prepared by Sol-gal and Dry-Impregnation method with different iron loading of 1% wt. 5% wt. and 10% wt. It was found that iron content was important for the degradation of p-chlorophenol and the appropriate amount was 5%wt. The characteristics of catalyst aer analyzed by X-ray Diffraction (XRD), the Brunauer-Emmett-Teller (BET method), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and X-ray Fluorescence (XRF). The p-chlorophenol degradation experiments were designed by Box–Behnken design (BBD) with 5 factors. From the results, the optimum condition for p-chlorophenol degradation is initial pH of the p-chlorophenol solution = 2, the concentration of hydrogen peroxide = 25 mM, the amount of catalyst = 1.1 g/L, the power of the UV lamp = 108 watts, and the reaction time = 27 minutes, which has a p-chlorophenol degradation efficiency of 99.4%. The mechanism of p-chlorophenol degradation is oxygen ion reacts with p-chlorophenol to produce phenol. Detected hydroquinone, which is likely caused by hydroxyl free radicals, reacts with p-chlorophenol and phenol. After that, there will be continuous breakdown and produce 1,4-benzoquinone, formic acid, acetic acid which further decomposite into carbon dioxide and water.

Keywords: p-chlorophenol, Fenton, Box–Behnken design

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.พงษ์เสริฐ ศรีพรหม ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ Prof.Chitsan Lin จากมหาวิทยาลัย National Kaohsiung University of Science and Technology ประเทศไต้หวัน ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือในการทำการทดลอง

ขอขอบคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ แก้ไขปัญหาต่างๆ ตลอดจนให้ความรู้แก่ข้าพเจ้า

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

วงศ์กร สองเมืองแก่น

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 พาราคลอโรฟินอล.....	5
2.2 ปฏิกริยาเฟนตัน.....	6
2.2.1 กลไกของปฏิกริยาเฟนตัน.....	6
2.3 กระบวนการโฟโตเฟนตัน.....	7
2.3.1 ความเข้มข้นของเหล็ก.....	7
2.3.2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	7
2.3.3 ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย.....	8
2.4 ตัวเร่งปฏิกริยา.....	8
2.3.1 ตัวเร่งปฏิกริยาเอกพันธ์.....	8
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธ์.....	8
2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	9
2.5.1 ใช้สำหรับสารให้สี.....	9
2.5.2 ใช้เป็นสารเคลือบผลิตภัณฑ์.....	9
2.5.3 เป็นสารกึ่งตัวนำผลิตกระแสไฟฟ้า.....	9
2.6.4 ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์.....	9
2.6.5 ใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง.....	10

สารบัญ

	หน้า
2.6.6 ใช้เป็นสารดูดซับ.....	10
2.6.7 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง.....	10
2.7 ไดอะตอมไมต์.....	10
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	13
3.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี.....	13
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	14
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะและคุณสมบัติของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	14
3.4 การออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายพาราคลอโรฟินอล ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	15
3.4.1 การศึกษาตัวแปรเบื้องต้นเพื่อกำหนดขอบเขตของตัวแปรในการทดลอง.....	15
3.4.2 การออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลาย พาราคลอโรฟินอล.....	15
3.4.3 การศึกษากลไกการย่อยสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	16
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	17
4.1 การเตรียม Fe-doped TiO ₂ /diatomite เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
4.2 คุณลักษณะและคุณสมบัติของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	18
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	18
4.2.2 การวิเคราะห์ขนาดและปริมาตรของรูพรุน และพื้นที่ผิวของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	19
4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันใน Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	19
4.2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	20
4.3 การหาขอบเขตของปัจจัยเพื่อใช้ในการหาสภาวะที่เหมาะสม.....	21
4.3.1 pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล.....	21
4.3.2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	21
4.3.3 ค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดยูวี.....	22

สารบัญ

	หน้า
4.4 การออกแบบการทดลองและการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอล.	23
4.5 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรหลักต่อการสลายของพาราคลอโรฟินอล.....	35
4.5.1 ผลของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล.....	35
4.5.2 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	35
4.5.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
4.5.4 ผลของกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี.....	36
4.5.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	36
4.6 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรร่วมที่มีผลต่อสลายของพาราคลอโรฟินอล.....	37
4.7 การหาสภาวะที่เหมาะสมของการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	39
4.8 กลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	39
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	41
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	42
เอกสารอ้างอิง.....	43
ประวัติผู้เขียน.....	46

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 การออกแบบการทดลองการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตันโดย ใช้ Fe-doped TiO ₂ /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
4.1 องค์ประกอบของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite	20
4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการ โฟโตเพนตันโดยใช้ Fe-doped TiO ₂ /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
4.3 การวิเคราะห์สมการการทำนายร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการ โฟโตเพนตันโดยใช้ Fe-doped TiO ₂ /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.1 ผลของความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์เหล็กที่มาจากเฟอร์ริกไนเตรตในการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล.....	18
4.2 ผลตรวจโครงสร้าง Fe-doped TiO ₂ /diatomite ด้วย X-Ray Diffractometer	19
4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	20
4.4 ผลของความแตกต่างของ pH เริ่มต้นของสารละลายในการสลายของพาราคลอโรฟินอล.....	21
4.5 ผลของความแตกต่างของความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการสลายของ พาราคลอโรฟินอล.....	22
4.6 ผลของความแตกต่างของค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี.....	23
4.7 กราฟแสดงความคลาดเคลื่อนของการสลายพาราคลอโรฟินอล.....	34
4.8 ผลกระทบหลักของตัวแปรต่อการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน โดยใช้ Fe-doped TiO ₂ /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.9 ผลกระทบของตัวแปรร่วม.....	38
4.10 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการ โฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO ₂ /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
4.11 กลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO ₂ /diatomite.....	40

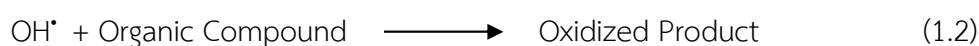
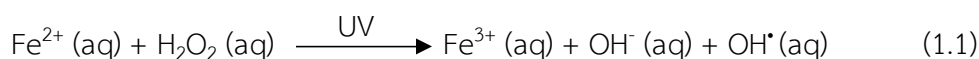
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พาราคลอโรฟีนอล (p-chlorophenol, 4-CP) เป็นสารที่มีกลิ่นเหม็น และเป็นสารประกอบพื้นฐานของยาฆ่าวัชพืช ยาปราบศัตรูพืช ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อรา สารป้องกันเชื้อจุลินทรีย์ และยังมีสารกลุ่มฟีนอลอื่นๆที่จัดเป็นสารมลพิษระดับอันตราย ได้แก่ ฟีนอล ออโรครีซอล เมตราครีซอล คาเทคอล ไซลีนอล เป็นต้น สารเหล่านี้ปนอยู่ในของเสียจากโรงงานหลายชนิด เช่น โรงงานผลิตพลาสติก สารป้องกันเนื้อไม้ โรงงานกระดาษ โรงงานผลิตไม้ ผลิตยาฆ่าเชื้อโรค ผลิตฟีนอลิกเรซิน ผลิตยากำจัดวัชพืช ผลิตยาปราบศัตรูพืช ผลิตยาฆ่าแมลง ผลิตสี ผลิตสารเคมีอินทรีย์ และโรงงานกลั่นน้ำมัน [1], [2], [3] พาราคลอโรฟีนอลเป็นสารอันตรายสำหรับสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยมีผลต่อระบบประสาท สัตว์น้ำที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำที่มีสารมลพิษเหล่านี้จะถูกกระตุ้นให้ระคายเคืองจนขาดการควบคุม เสียการทรงตัว และตายในที่สุด ส่วนผลกระทบต่อคนจะมีผลต่อเยื่อจมูกทำให้ระคายเคือง รู้สึกสับสน กล้ามเนื้อเกิดการเกร็งอย่างรุนแรง และระบบหายใจล้มเหลวในที่สุด แม้ในปริมาณน้อยๆก็ทำให้สามารถเกิดการคลื่นไส้ อาเจียน เสียการทรงตัว และหายใจไม่สม่ำเสมอได้ [4], [5] ซึ่งมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งโรงงานอุตสาหกรรมกำหนดให้มีสารประกอบกลุ่มฟีนอลได้สูงสุดไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร [6] แต่ในน้ำเสียที่มาจากทางโรงงานอุตสาหกรรมประเภทไม้ยางพารา พบว่ามีปริมาณของพาราคลอโรฟีนอลสูงถึง 117 มิลลิกรัมต่อลิตร [7] โดยทั่วไปพาราคลอโรฟีนอลสามารถสลายตัวในธรรมชาติที่อุณหภูมิ 210-310 องศาเซลเซียส และสารอันตรายที่เกิดจากการสลายตัว ได้แก่ แก๊สพิษของไฮโดรเจนคลอไรด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ [8] สารพาราคลอโรฟีนอลจึงถูกจัดเป็นสารมลพิษอันตรายประเภทหนึ่ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการบำบัดและทำการตรวจสอบคุณภาพของน้ำ ก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ วิธีการกำจัดสารประกอบกลุ่มนี้ออกจากน้ำเสียมีหลายวิธี เช่น การดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ [9] การใช้เอนไซม์เปอร์ออกซิเดสในการบำบัด [2], [3] และการใช้ปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ก็คือ ปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton reaction) [10], [11], [12] โดยปฏิกิริยาเฟนตันที่มีแสงเข้ามาเกี่ยวข้องหรือเป็นตัวเร่ง (Photochemical) จะถูกเรียกว่ากระบวนการโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton process) ในกระบวนการจะก่อให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals) ซึ่งจะสามารถไปทำปฏิกิริยาการสลายพาราคลอโรฟีนอลได้

กระบวนการโฟโตเพนตัน เกิดจากปฏิกิริยาเพนตันรวมกับการใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งปฏิกิริยาเพนตันเป็นหนึ่งในกลุ่มของกระบวนการออกซิเดชันขั้นสูง (Advance Oxidation Processes, AOPs) เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารพิษประเภทสารประกอบอินทรีย์ปะปนอยู่ เช่น ฟีนอล พาราคลอโรฟีนอล พอร์มัลดีไฮด์ สารประกอบอะโรมาติก และสารเคมีต่างๆที่ได้มาจากวัสดุสีย้อม ยาฆ่าแมลง สารกันบูด พลาสติก และยาง [13] เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วโดยอาศัยสารอนุมูลไฮดรอกซิล โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับไอออนของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ดังสมการที่ (1.1)



เมื่อในน้ำเสียมียสารอนุมูลไฮดรอกซิลจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (1.2) คือสารอนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ เพื่อทำการสลายสารที่มีมลพิษในน้ำเสีย ดังนั้นอัตราการเกิดสารอนุมูลไฮดรอกซิลจึงสำคัญต่อการสลายสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งสามารถกระตุ้นให้มีอัตราการเกิดที่มากขึ้นได้ โดยใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับปฏิกิริยาที่ (1.1) และการการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยจากงานวิจัย ของ Huang Z. และคณะ [14] พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับกระบวนการที่มีแสงเข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งเป็นสารจำพวกสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงไฟ หรือความร้อน

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำ ประเภท N-type ที่ถูกนิยมนำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) สามารถใช้กำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศที่สัมผัสกับพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ไทเทเนียมไดออกไซด์นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงอย่างแพร่หลายด้วยเหตุผลหลายประการคือ สามารถดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ได้ดี มีโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสง มีความเสถียรทางแสงและสารเคมี มีราคาค่อนข้างถูก และสามารถเตรียมในรูปผลึกขนาดเล็กได้ง่าย [15] ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถนำไปใช้ในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตเพนตัน ดังงานวิจัยของ Peny S. และคณะ [17] แต่ยังมีข้อจำกัดในการใช้ เช่น การรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน ยากที่จะแยกออกจากกระบวนการ และยากต่อการนำกลับมาใช้ เพื่อที่จะทดแทนข้อจำกัดที่กล่าวมา ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจำเป็นต้องทำการปรับแต่งพื้นผิว หรือทำการผสมกับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา [15], [16], [17]

ไดอะตอมไมต์ (Diatomite) หรือดินเบา นิยมถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) [18], [19] เป็นดินที่ได้จากการสะสมของสิ่งมีชีวิตเซลล์เดียวที่เรียกว่า ไดอะตอม ที่ตายและทับถมกันอยู่ในชั้นดินในแหล่งน้ำจืดและน้ำทะเลเป็นเวลานาน ซึ่งมีราคาค่อนข้างถูก มีคุณสมบัติเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถหาได้ง่ายทั่วไป ซึ่งไดอะตอมไมต์มีโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนสูง มีความหนาแน่นต่ำ และมีเหล็กเป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างซึ่งเป็นสารตั้งต้นหลักของปฏิกิริยาเฟนตัน [20]

ดังนั้นงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเหล็กบนไทเทเนียมไดออกไซด์/ไดอะตอมไมต์ (Fe-doped TiO_2 /diatomite) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตเฟนตันเพื่อสลายพาราคลอโรฟินอล การออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอล และศึกษากลไกการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียม Fe-doped TiO_2 /diatomite เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.2.3 เพื่อศึกษากลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 การเตรียม Fe-doped TiO_2 /diatomite เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และคุณสมบัติและคุณลักษณะของ Fe-doped TiO_2 /diatomite
 - 1.3.2.1 การใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อระบุโครงสร้างผลึกของ Fe-doped TiO_2 /diatomite
 - 1.3.2.2 การใช้เครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวและความพรุนของวัสดุเพื่อวิเคราะห์หาขนาดและปริมาตรของรูพรุน และพื้นที่ผิวของ Fe-doped TiO_2 /diatomite
 - 1.3.2.3 การใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เพื่อระบุหมู่ฟังก์ชันใน Fe-doped TiO_2 /diatomite
 - 1.3.2.4 การใช้เทคนิค X-ray Fluorescence (XRF) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ และสารประกอบออกไซด์ใน Fe-doped TiO_2 /diatomite

- 1.3.2 ออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite
 - 1.3.3.1 ศึกษาค่า pH เริ่มต้นของสารละลายที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันในช่วง pH เท่ากับ 2-4
 - 1.3.3.2 ศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่ความเข้มข้น เท่ากับ 20 - 40 มิลลิโมลต่อลิตร
 - 1.3.3.3 ศึกษากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟ UV ที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันที่กำลังไฟฟ้า เท่ากับ 36 - 108 วัตต์
 - 1.3.3.4 ออกแบบการทดลองการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite โดยใช้การออกแบบแบบ Box-Behnken design (BBD)
 - 1.3.3.5 หาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite
- 1.3.3 ศึกษากลไกการการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1.4.1 สามารถลดปริมาณพาราคลอโรฟินอลที่ปนอยู่ในน้ำเสียสังเคราะห์ได้
- 1.4.2 สามารถนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยครั้งนี้ศึกษาการสลายพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีทฤษฎีที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.1 พาราคลอโรฟีนอล (p-chlorophenol)

พาราคลอโรฟีนอลอยู่ในกลุ่มของสารฟีนอลิก ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของเบนซีนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่เป็นหลัก และอาจจะมีหมู่แทนที่ต่างๆในตำแหน่งอื่นๆได้อีก พาราคลอโรฟีนอลมีสูตรโครงสร้างคือ $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ มีชื่อเรียกหลายแบบ เช่น 4-chlorophenol parachlorophenol p-chlorophenol หรือ phenol, 4-chloro- เป็นต้น มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 128.55 กรัมต่อโมล เป็นผลึกรูปเข็ม ไม่มีสี มีกลิ่นเหม็น จุดเดือด 220 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลว 43 องศาเซลเซียส และจุดวาบไฟ 121 องศาเซลเซียส พาราคลอโรฟีนอล 2.71 ส่วนละลายได้ในน้ำ 100 ส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [21] พาราคลอโรฟีนอลเป็นสารที่ใช้มากทั้งในทางเกษตรกรรมและทางอุตสาหกรรม โดยทางเกษตรกรรมมีการใช้สารประกอบเพื่อเตรียมสารฆ่าแมลง สารปราบศัตรูพืช สารฆ่าเชื้อรา และป้องกันการติดเชื้อ ในด้านอุตสาหกรรมมีการใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นหรือตัวกลางในการผลิตพลาสติก กระจก ยาสี เรซิน รวมถึงการใช้ในอุตสาหกรรมแปรรูปไม้ น้ำยาล้างรูป และอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน สารประกอบพาราคลอโรฟีนอลส่วนหนึ่งจะปนเปื้อนเข้าสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ และส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ [1], [2], [3]

พาราคลอโรฟีนอลจัดเป็นสารเคมีอันตรายที่มีความเป็นพิษสูง สามารถแพร่เข้าสู่ร่างกายโดยซึมผ่านทางผิวหนังได้ง่าย ทำให้เกิดอาการวิงเวียนศีรษะ หน้ามืด ไอของพาราคลอโรฟีนอลทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและตา นอกจากนี้ยังถูกจัดเป็นสารก่อมะเร็ง [4], [5] มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรมกำหนดให้มีสารประกอบกลุ่มฟีนอลได้สูงสุดไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อลิตร [6] แต่มีรายงานพบว่าน้ำเสียที่มาจากโรงงานไม้ยางพารามีปริมาณพาราคลอโรฟีนอลสูงถึง 117 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งทางโรงงานไม้ยางพาราได้ใช้สารประกอบฟีนอลเป็นส่วนผสมในน้ำยารักษาเนื้อไม้ [7] นอกจากนี้สารประกอบสารประกอบฟีนอลจะสามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติที่อุณหภูมิ 210 – 310 องศาเซลเซียส และสารอันตรายที่เกิดจากการสลายตัวของกลุ่มฟีนอล ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สพิษของไฮโดรเจนคลอไรด์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำการลดหรือกำจัดสารประเภทนี้ก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งวิธีการในการกำจัดสารประกอบ

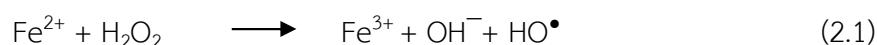
กลุ่มฟีนอลจากน้ำเสียมีหลายวิธี ได้แก่ การดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ การใช้เอนไซม์เปอร์ออกซิเดสในการบำบัด การใช้วิธีการทางชีวภาพในการบำบัด และการใช้ปฏิกิริยาจำพวกปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นสูงในการกำจัดสารประกอบกลุ่มฟีนอล [8]

2.2 ปฏิกิริยาเฟนตัน

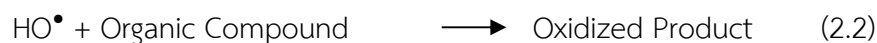
ปฏิกิริยาเฟนตันเป็นหนึ่งในกระบวนการของออกซิเดชันขั้นสูง (Advanced Oxidation Processes, AOPs) ซึ่งเป็นวิธีการบำบัดน้ำเสียทางเคมี โดยอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl Radical, HO[•]) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) และเฟอร์รัสไอออน (Fe²⁺) กระบวนการนี้ได้นำมาประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารพิษประเภทสารประกอบอินทรีย์ปะปน เช่น ฟีนอล สารประกอบอะโรมาติก หรือ สารเคมีที่มาจากวัสดุสีย้อม ยาฆ่าแมลง สารกันบูด พลาสติก ยาง เป็นต้น ปฏิกิริยาเฟนตันที่ประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำเสีย จะช่วยลดค่า Biochemical Oxygen Demand (BOD) Chemical Oxygen Demand (COD) กลิ่น สี รวมทั้งช่วยในกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ และทำลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ [13]

2.2.1 กลไกของปฏิกิริยาเฟนตัน

ปฏิกิริยาเฟนตัน คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วของสารประกอบอินทรีย์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) กับไอออนของเฟอร์รัส (Fe²⁺) ซึ่งจะก่อให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ดังสมการที่ (2.1)



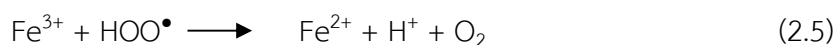
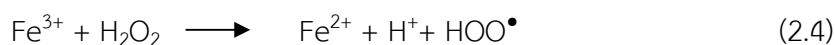
ซึ่งอนุมูลไฮดรอกซิลนั้นจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ในสารละลาย ดังสมการที่ (2.2)



ในขณะที่เดียวกันอนุมูลไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับไอออนของเฟอร์รัสได้เป็นไอออนของเฟอร์ริก (Fe³⁺) ดังสมการที่ (2.3)



นอกจากปฏิกิริยาที่แสดงในสมการที่ (2.3) ในสารละลายยังสามารถเกิดปฏิกิริยาอื่นๆได้อีกด้วย ดังนี้



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัวโดยเกิดปฏิกิริยากับไอออนของเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ในสมการที่ (2.4) ได้เป็นไอออนของเฟอร์รัส (Fe^{2+}) และอนุมูลเปอร์ไฮดรอกซิล (Perhydroxyl radicals, HOO^\bullet) โดย Fe^{2+} ที่เกิดเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเพิ่มปริมาณอนุมูลไฮดรอกซิลที่มีอยู่ในสารละลาย ในขณะที่ปฏิกิริยาเกิดการทำให้ช้าไปเรื่อยๆ โดยที่ความเข้มข้นของไอออนเฟอร์รัสจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆขณะที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะลดลงเรื่อยๆ ดังสมการที่ (2.4) และ (2.5) [22]

2.3 กระบวนการโฟโตเพนตัน

กระบวนการโฟโตเพนตันเป็นการนำรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) มาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาเพนตัน ซึ่งกระบวนการกระบวนการโฟโตไลซิสของรังสีอัลตราไวโอเล็ตจะช่วยให้การแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลดังสมการที่ (2.6) [13]



โดยปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตเพนตันมีดังนี้

2.3.1 ความเข้มข้นของเหล็ก

เพนตันรีเอเจนต์ (Fenton Reagent) คือสารละลายของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับเหล็ก โดยเหล็กที่ใส่ลงไปนั้นจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ซึ่งอนุมูลไฮดรอกซิลจะเกิดขึ้นได้น้อยมาก ถ้าหากในปฏิกิริยาไม่มีไอออนของเหล็ก เช่น การเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปโดยไม่มีการเติมเหล็กลงไป แต่หากมีการเติมเหล็กลงไปก็จะช่วยเร่งให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเหล็กจนถึงจุดหนึ่งแล้ว จะพบว่ามีการเติมเหล็กเข้าไปจะไม่ส่งผลใดๆต่อประสิทธิภาพของระบบ ณ จุดที่ปริมาณเหล็กเหมาะสมที่สุดนี้เป็นคุณลักษณะของเพนตันรีเอเจนต์ [13]

2.3.2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีผลโดยตรงกับปริมาณของอนุมูลไฮดรอกซิล และส่งผลโดยตรงกับประสิทธิภาพในการบำบัดสารประกอบอินทรีย์ในระบบ หาก

ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีมากเกินไป อนุมูลอิสระไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยากันเอง และให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำและแก๊สออกซิเจน [13]

2.3.3 ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย

ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 3 - 6 โดยประสิทธิภาพการบำบัดสารอินทรีย์จะลดลงเมื่อเฟอร์รัสไอออนเปลี่ยนเป็นเฟอร์ริกไอออน จึงทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แตกตัวเป็นออกซิเจนและน้ำโดยที่ไม่เกิดอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล [13]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือส่วนที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่สูญหายไปในช่วงการเกิดปฏิกิริยา และจะได้กลับคืนมาเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ [23]

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เหมือนกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการกระจายตัวสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ โดยทั่วไปจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ได้แก่ กรด เบส เกลือของโลหะ และเอนไซม์ เป็นต้น [24]

2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการกระจายไม่สม่ำเสมอและสภาพการเคลื่อนที่ที่แตกต่างจากสารอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำโดยอาศัยพื้นที่ผิวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวและความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักอยู่ในสถานะของแข็ง [24]

ปฏิกิริยาเฟนตันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญคือเฟอร์รัสไอออน แต่เนื่องจากปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลงหรือในบางกรณีสารที่ต้องการกำจัดสามารถทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพสูง เช่น ฟอสเฟตไอออน ทำให้เฟอร์รัสไอออนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาน้อยลงรวมทั้งเกิดกากตะกอนของเหล็ก (Iron sludge) ทำให้การกำจัดสารเหล่านี้มีความยุ่งยากและเพิ่มต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียมากขึ้น [23]

ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ปัญหาจึงมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เข้ามาแทนที่ ซึ่งความแตกต่างระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สำหรับปฏิกิริยาเฟนตัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่นิยมใช้ ได้แก่ เฟอร์รัสไนเตรต ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ถูกรักษาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสีย ได้แก่ Fe-doped TiO₂/diatomite

2.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง และจัดเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น ไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในรูปของผลึกที่สำคัญ 3 รูป คือ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคต์ (Brookite) โดยที่เฟสอะนาเทสและรูไทล์จะมีโครงสร้างแบบเตตระโกบอล ส่วนบรูคไคต์จะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยทุกโครงสร้างประกอบขึ้นจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า อะตอมไทเทเนียม หนึ่งอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจน หกอะตอม โครงสร้างแต่ละรูปแบบขึ้นอยู่กับวิธีการบิดเบี้ยวของการจัดเรียงรูปทรงแปดหน้าบริเวณขอบ มุม และหน้า [26]

ปัจจุบันไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้ประโยชน์ มักใช้ในรูปของผลึกรูไทล์ ที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมในด้านต่างๆ ซึ่งพบมากในธรรมชาติ ส่วนชนิดอะนาเทสนิยมใช้ในกระบวนการใช้แสงชั้นสูง การนำมาใช้ประโยชน์เกี่ยวข้องกับด้านต่างๆ ได้แก่

2.5.1 ใช้สำหรับสารให้สี

อุตสาหกรรมสีที่เกี่ยวข้อง มักใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนผสมของสีทาบ้าน ด้วยคุณสมบัติให้สารสีขาว สามารถดูดกลืน และหักเหช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นได้สูง ขนาดอนุภาคเล็ก มีความยืดหยุ่นสูงทำให้ปกปิดรอยร้าว รอยตำหนิได้ดี และทนต่อสภาพความเป็นกรด-ด่าง ทนต่อแสง และความร้อน รวมถึงใช้เป็นส่วนผสมของสีสำหรับงานพิมพ์ งานศิลปะ เนื่องจากมีคุณสมบัติให้สีขาวสว่าง [26]

2.5.2 ใช้เป็นสารเคลือบผลิตภัณฑ์

มักใช้เป็นสารเคลือบในอุตสาหกรรมต่างๆ อาทิ อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมแก้วและกระจก อุตสาหกรรมผลิตกระเบื้อง การผลิตสุกซ์ภัณฑ์ การผลิตเซรามิก อุตสาหกรรมโลหะสำหรับการเคลือบผิวโลหะ อุตสาหกรรมกระดาษสำหรับการเคลือบกระดาษเพื่อลดการทะลุผ่านของแสง ด้วยคุณสมบัติที่สามารถยึดเกาะ และเคลือบติดผิวได้ง่าย มีความทนทานต่อการกัดกร่อน รวมถึงคุณสมบัติที่กล่าวในข้างต้น นอกจากนี้ การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับเคลือบผิวผลิตภัณฑ์สามารถช่วยลดต้นทุนการผลิต และลดน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ได้อีกทาง [26]

2.5.3 เป็นสารกึ่งตัวนำผลิตกระแสไฟฟ้า

การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบ ทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า [26]

2.5.4 ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่เกี่ยวข้องกับวงจรไฟฟ้ามักใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า ด้วยคุณสมบัติมีค่าคงที่ทางไฟฟ้า และค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง [26]

2.5.5 ใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง

เครื่องสำอางบางยี่ห้อมีการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนผสมสำหรับทำหน้าที่ให้ผงละเอียดสีขาว มีคุณสมบัติทึบแสง สามารถสะท้อน และหักเหแสงได้สูง และสะท้อนรังสียูวีได้ดี ไม่เป็นอันตรายต่อผิว ผลิตภัณฑ์ที่พบใช้เป็นส่วนผสมมาก ได้แก่ ครีมบำรุงผิว ครีมกันแดด แป้งรองพื้น และทาทัช เป็นต้น [26]

2.5.6 ใช้เป็นสารดูดซับ

โดยใช้งานในด้านการบำบัดมลพิษทางอากาศ และมลพิษทางน้ำ ทำหน้าที่เป็นสารตัวดูดซับมลพิษ [26]

2.5.7 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง

ไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้รับแสง และความร้อน จะแตกตัวให้สาร และรังสีที่มีคุณสมบัติหลายประการที่สามารถกำจัดของเสียหรือมลพิษในน้ำ และอากาศ รวมถึงการกำจัด และต้านเชื้อจุลินทรีย์ [26]

2.6 ไดอะตอมไมต์ (Diatomite)

ไดอะตอมไมต์เป็นดินเบาทางธรรมชาติ ที่มีโครงสร้างเป็นทรงกระบอกที่มีรูพรุนอยู่ประมาณ 30 ตารางเมตรต่อกรัม ที่ประกอบไปด้วยซิลิกา และอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก มีความหนาแน่นต่ำ มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี มีความสามารถในการดูดซับสูง เหมาะที่จะนำไปใช้ในเป็นวัสดุดูดซับ (Absorbent) สารตัวเติม (Filler) สารยืดเกาะ (Extender) รวมถึงถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Supported Catalyst)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารพาราคลอโรฟินอล เป็นสารที่มีกลิ่น มีความเป็นสารอันตรายสำหรับสิ่งมีชีวิตในน้ำ โดยมีผลต่อระบบประสาท สัตว์น้ำที่อยู่ในแหล่งน้ำที่มีสารมลพิษเหล่านี้จะถูกกระตุ้นให้ระคายเคืองจนขาดการควบคุม เสียการทรงตัว และตายในที่สุด ส่วนผลกระทบต่อคนจะมีผลต่อเยื่อจมูกทำให้ระคายเคือง รู้สึกสับสน กล้ามเนื้อเกิดการเกร็งอย่างรุนแรง และระบบหายใจล้มเหลวในที่สุด แม้ในปริมาณน้อยๆก็ทำให้เกิดการคลื่นไส้ อาเจียน เสียการทรงตัว และหายใจไม่สม่ำเสมอได้ ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการบำบัด และทำการตรวจสอบคุณภาพของน้ำก่อนปล่อยสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ วิธีการกำจัดสารประกอบกลุ่มนี้ออกจากน้ำเสียมีหลายวิธี เช่น การดูดซับโดยใช้ถ่านกัมมันต์ ดังงานวิจัยของ Jung M-W. และคณะ [9] ซึ่งได้ทำการศึกษาการดูดซับสารประกอบฟีนอล และสารประกอบคลอโรฟินอล โดยใช้ granular activated carbons (GAC) จากผลการทดลองพบว่าใช้เวลาในการทำการดูดซับค่อนข้างนาน และใช้ปริมาณตัวดูดซับ

ค่อนข้างสูง จึงมีงานวิจัยของ Wu Y., และคณะ [2] และ Caza N. และคณะ [3] ได้ทำการศึกษา การสลายสารประกอบฟีนอลในน้ำเสียโดยใช้เอนไซม์เปอร์ออกซิเดสในการบำบัด ซึ่งพบว่า ประสิทธิภาพในการสลายค่อนข้างสูง ใช้เวลาในการทำปฏิริยาน้อยกว่าการดูดซับ แต่ใช้ต้นทุน ค่อนข้างสูง และควบคุมปฏิริยาค่อนข้างลำบาก ซึ่งการใช้ปฏิริยาทางเคมีสามารถกำจัดข้อเสีย ที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งปฏิริยาที่นิยมใช้ในการกำจัดสารประกอบฟีนอล คือ ปฏิริยาเฟนตัน ดัง งานวิจัยของ Chamaaro E. [32] และคณะ ได้ศึกษาการใช้ปฏิริยาเฟนตัน เพื่อการปรับปรุง การย่อยสลายของสารอินทรีย์โดยกระบวนการทางชีวภาพของกรดฟอร์มิก (Formic acid) ฟีนอล (Phenol) 4-คลอโรฟีนอล (4-Chlorophenol) 2,4-ไดคลอโรฟีนอล (2,4-Dochlorophenol) และไนโตรเบนซีน (Nitrobenzene) ในสารละลาย พบว่าในการ เกิดปฏิริยาเฟนตันจะต้องใช้ 0.5 โมลของสารประกอบอินทรีย์ต่อ 1 โมลของไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ ยกเว้นกรดฟอร์มิกจะต้องใช้อัตราส่วน 1:1 โดยที่สารประกอบส่วนใหญ่จะถูกออกซิไดซ์ เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้โดยตรง จากผลการทดลองจะพบว่า การใช้ปฏิริยาเฟนตันเพียง อย่างเดียว จะใช้เวลาในการสลายสารกลุ่มฟีนอลค่อนข้างนาน ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่นำปฏิริยา เฟนตันมาปรับปรุงเป็นกระบวนการโฟโตเฟนตัน เพื่อเร่งอัตราการสลายพาราคลอโรฟีนอล

Ghaly Montaser Y. [33] และคณะ ได้ศึกษาการใช้ปฏิริยาออกซิเดชันขั้นสูง ด้วยเคมีแสง (Photochemical Advanced Oxidation Processes, AOPs) และกระบวนการ โฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton process) เพื่อย่อยสลาย 4-Chlorophenol พบว่ากระบวนการ โฟโตเฟนตันเป็นกระบวนการบำบัดที่มีประสิทธิภาพสูง และช่วยให้อัตราการย่อยสลาย p-Chlorophenol เพิ่มขึ้น และยังพบว่าปฏิริยาเฟนตันนี้เป็นปฏิริยาที่ขึ้นอยู่กับ pH ความ เข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปริมาณของตัวเร่งปฏิริยา เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่าง 2 ปฏิริยา พบว่าปฏิริยาโฟโตเฟนตันประหลัดพลังงานในการบำบัดได้ถึง 73-83 % จากผล การทดลองพบว่า การทำปฏิริยาในรูปแบบของตัวเร่งปฏิริยาเอกพันธ์นั้น จะทำให้เกิดอันตราย การย่อยสลายอย่างรวดเร็ว แต่พบว่า ในสารละลายจะมีปริมาณโลหะหนักเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึง จำเป็นต้องปรับปรุงตัวเร่งปฏิริยาจากเดิมให้กลายเป็น ตัวเร่งปฏิริยาแบบวิวิธพันธ์

มีนักวิจัยหลายท่านที่ได้ทำการศึกษาการใช้กระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่ง ปฏิริยาแบบวิวิธพันธ์ เช่น งานวิจัยของ Micheal I. และคณะ [34] ได้ศึกษาการสลายตัวของ ไตรเมโทพริม (Trimethoprim, TMP) ซึ่งเป็นตัวต้านเชื้อแบคทีเรีย ได้ใช้ปฏิริยาออกซิเดชันขั้น สูง 2 แบบในการบำบัดน้ำเสียครั้งนี้ ได้แก่กระบวนการโฟโตเฟนตันแบบเนื้อเดียว ($h\nu/Fe^{2+}/H_2O_2$) และปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิริยา พบว่ากระบวนการที่ใช้ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิริยา

ให้ประสิทธิภาพการสลายที่สูงกว่า การใช้กระบวนการโฟโตเพนตันแบบเนื้อเดียว แต่ในงานวิจัยพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ มีข้อจำกัดในการนำมาใช้ในกระบวนการอยู่หลายข้อ ได้แก่ เช่น การรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน ยากที่จะแยกออกจากกระบวนการ และยากต่อการนำกลับมาใช้เพื่อที่จะทดแทนข้อเสียที่กล่าวมา ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจำเป็นต้องทำการปรับแต่งพื้นผิวหรือทำการผสมกับตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยของ Wang M. และคณะ [31] ได้ศึกษาการใช้ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-cyclodextrin}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเพนตันเพื่อการสลายพาราคลอโรฟินอล โดยมีตัวแปรต้นดังนี้ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-cyclodextrin}$ ให้ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_3O_4 มีความเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยา และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และงานวิจัยของ Dongju Y. และคณะ [12] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}^{\text{III}}\text{GluSiW}$ เพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาเพนตัน สำหรับการสลายพาราคลอโรฟินอล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำการสังเคราะห์จาก ferric chloride (Fe^{III}) glutamic acid (Glu) และ silicotungstic (SiW) จากผลการทดลองพบว่า $\text{Fe}^{\text{III}}\text{GluSiW}$ มีสูตรโครงสร้างคือ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ มีประสิทธิภาพสูงในการสลายพาราคลอโรฟินอลในที่มืดและภายใต้การฉายรังสี ในสภาวะการทดลองที่ความเข้มข้นของพาราคลอโรฟินอลเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งเท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 20 มิลลิโมลต่อลิตร และค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 6.5 การสลายของพาราคลอโรฟินอลถูกสลายโดยสมบูรณ์ภายในเวลา 40 นาทีในที่มืด และ 15 นาทีภายใต้การฉายรังสี และเมื่อเวลาในการทดลองผ่านไป 2 ชั่วโมง ค่า TOC ในที่มืดและภายใต้การฉายรังสีลดลงไป 27% และ 72% ตามลำดับ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี

อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ปีกเกอร์ขนาด 50 100 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร (DURAN, Germany)
2. เครื่องปั่นกวนสาร (IKA Magnetic Stirrer, C-MAG HS 7, Germany)
3. เครื่องมือวัด pH (Eu tech instruments, pH 700, Singapore)
4. เข็มฉีดยา
5. ตัวกรองเข็มฉีดยาขนาด 0.45 ไมครอน
6. เตาอบสารเคมี (redline, BINDER, Germany)
7. เตาเผาสารเคมี (Thermo Scienific, THERMOLYNE, Japan)
8. เครื่องชั่งสารเคมี (CP225D, SARTORIUS AG, Germany)
9. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) (7890A, Agilent Technologies, Germany)
10. เครื่องโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) (P2000, SP Thermostepration product, Japan)
11. เครื่องอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (Fourier-transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan)
12. เครื่องเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence, XRF) (MESA-500W, HORIBA, Germany)
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer) (รุ่น 6100, Shimadzu, Japan)
14. เครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer) (Bel. INC, Japan)
15. ตู้ยิว

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. พาราคลอโรฟินอล (4-Chlorophenol, C_6H_4ClOH) (AR grade, Merck KGaA, Germany)
3. เฟอร์ริกไนเตรต [Ferric Nitrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (AR grade, Merck KGaA, Germany)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) (AR grade, Merck KGaA, Germany)
5. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid, HCl) (AR grade, RCI Labscan Limited, Thailand)

6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) (AR grade, Merck KGaA, Germany)
7. ไดอะตอมไมต์ (Diatomite) (TK Diatomite, Lampang, Thailand)
8. เตทตระบิวทิลไททาเนต (Tetrabutyl Titanate, $C_{16}H_{36}O_4Ti$) (AR graded, Merck KGaA, Germany)
9. เอทานอล (AR grade, Carlo Erba Reagents S.A.S., France)
10. กรดอะซิติก (AR grade, RCI Labscan Limited, Thailand)

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO_2 /diatomite

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO_2 /diatomite สามารถเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel process) และวิธีการจุ่มซุบแบบแห้ง (Dry-impregnation method) ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นจากของเหลว A ถูกเตรียมโดยสารละลายเตทตระบิวทิลไททาเนต 10 มิลลิลิตร และสารละลายเอทานอลบริสุทธิ์ 20 มิลลิลิตร ผสมกันเป็นเนื้อเดียวกัน และของเหลว B ถูกเตรียมโดยน้ำกลั่น 3 มิลลิลิตร สารละลายเอทานอลบริสุทธิ์ 10 มิลลิลิตร และสารละลายกรดอะซิติก 3 มิลลิลิตร ผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำของเหลว B ที่เตรียมไว้หยดลงของเหลว A ที่ทำการปั่นกวนอยู่ ต่อจากนั้นให้นำไดอะตอมไมต์ในปริมาณ 5 กรัมใส่ลงไป ในสารผสม หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป ในสารผสม จนกระทั่งสารผสมนั้นกลายเป็นเจล นำเจลที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อทำการไล่ความชื้นออกจากสารผสม จากนั้นนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เตรียมสารละลายเฟอร์ริกไนเตรดที่มีปริมาณร้อยละของเหล็กเท่ากับ 1%wt, 5%wt. และ 10%wt. หยดลงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผา โดยใช้วิธีการจุ่มซุบแบบแห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายคือตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO_2 /diatomite ที่จะถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตเพนตัน

3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะและคุณสมบัติของ Fe-doped TiO_2 /diatomite

การบ่งบอกถึงคุณลักษณะของโครงสร้างผลึกของ Fe-doped TiO_2 /diatomite สามารถทำได้โดยการใช้เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) โดยใช้ช่วงสแกนเท่ากับ 5-80 องศา และ Scan Step เท่ากับ 2 องศาต่ออนาที ทำการวิเคราะห์หาขนาดและปริมาตรของรูพรุน และพื้นที่ผิวของ Fe-doped TiO_2 /diatomite ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุ โดยใช้เทคนิค Brunauer-Emmet-Teller (BET) ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Fourier-transform Infrared Spectroscopy และวิเคราะห์หา

ปริมาณธาตุ และสารประกอบออกไซด์ใน Fe-doped TiO₂/diatomite โดยใช้เครื่อง X-ray Fluorescence

3.4 การออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายพาราคลอโรฟินอล ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

3.4.1 การศึกษาตัวแปรเบื้องต้นเพื่อกำหนดขอบเขตของตัวแปรในการทดลอง

การศึกษาตัวแปรของการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite มีปัจจัยที่สนใจทั้งหมด 3 ปัจจัย ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 5.6 ซึ่งเป็นค่าเริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล และปรับให้ได้ค่า เท่ากับ 2 3 และ 4 ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 20 30 และ 40 มิลลิโมลต่อลิตร และค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีเท่ากับ 36 72 และ 108 วัตต์ ตัวแปรตาม ได้แก่ ร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟินอล ตัวแปรควบคุม ได้แก่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลเท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิห้อง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร เวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 60 นาที โดยความเข้มของพาราคลอโรฟินอลจะถูกระบุโดยใช้เครื่อง High Performance Liquid Chromatography

3.4.2 การออกแบบการทดลองและการหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายของพาราคลอโรฟินอล

การออกแบบและการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการออกแบบโดยใช้เทคนิคการออกแบบ Box–Behnken design (BBD) ภายใต้วิธี Response Surface Methodology (RSM) โดยใช้โปรแกรม MINITAB เวอร์ชัน 16.0 ในการออกแบบการทดลอง โดยทำการศึกษา 5 ปัจจัย ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล (2 3 และ 4) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (10 25 และ 40 มิลลิโมลต่อลิตร) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (0.2 1.1 และ 2 กรัมต่อลิตร) กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี (36 72 และ 108 วัตต์) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (10 20 และ 30 นาที) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ตัวแปรตาม คือ ร้อยละการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอล โดยการทดลองได้ทำการทดลองซ้ำ 2 รอบ ซึ่งจะได้การทดลองทั้งหมด 92 การทดลอง

ตารางที่ 3.1 การออกแบบการทดลองการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวแปรต้น	สัญลักษณ์	ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด
pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล	A	2	4
ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (มิลลิโมลต่อลิตร)	B	10	40
ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัมต่อลิตร)	C	0.2	2
กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี (วัตต์)	D	36	108
เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	E	10	30

3.4.3 การศึกษากลไกการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

การหาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite สามารถหาได้จากเครื่อง Gas Chromatograph-Mass Spectrometer โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการออกแบบการทดลองในการวิเคราะห์กลไกการสลายของพาราคลอโรฟินอล

บทที่ 4

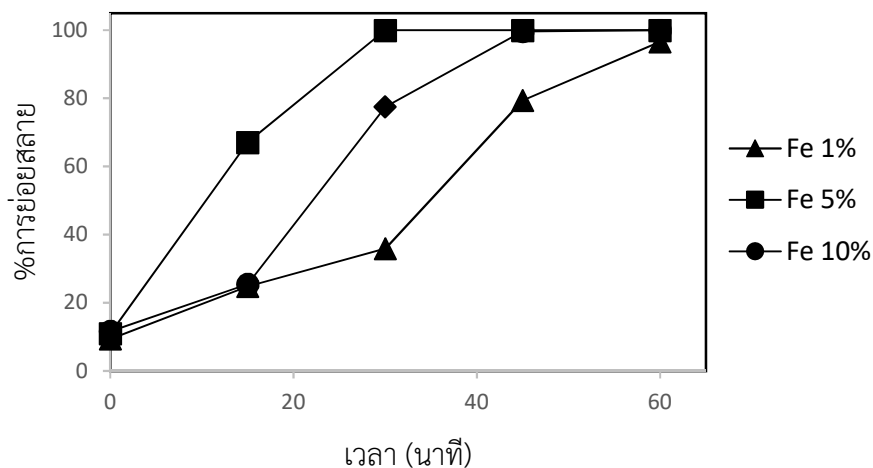
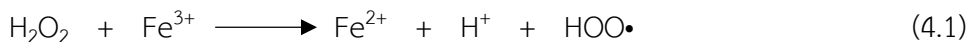
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียม Fe-doped TiO₂/diatomite เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตเฟนตันเพื่อทำการสลายพาราคลอโรฟินอล และทำการวิเคราะห์คุณสมบัติและคุณลักษณะของ Fe-doped TiO₂/diatomite การสลายพาราคลอโรฟินอลได้ถูกออกแบบโดยใช้วิธีวิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) ด้วยเทคนิคการออกแบบแบบ Box–Behnken design (BBD) โดยมีปัจจัยทั้งหมด 5 ปัจจัย ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี และเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งได้ทำการศึกษาค่าแปรเบื้องต้น ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เพื่อนำไปใช้กำหนดขอบเขตในการออกแบบการทดลอง และนำผลที่ได้จากการออกแบบทำการหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการศึกษากลไกการสลายของพาราคลอโรฟินอล

4.1 การเตรียม Fe-doped TiO₂/diatomite เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Fe-doped TiO₂/diatomite ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยามีการสังเคราะห์โดยมีปริมาณเหล็กที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1%wt, 5%wt, และ 10%wt. ทำการศึกษาค่าการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะเดียวกัน คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 3 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 30 มิลลิโมลต่อลิตร เวลาการทดลองทั้งหมด 60 นาที และกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็ก 5%wt. และ 10%wt. สามารถสลายพาราคลอโรฟินอลได้ 99.8% ที่เวลา 30 นาที และ 99.6% ที่เวลา 45 นาที ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็ก 1%wt. ที่เวลา 60 นาที สามารถสลายพาราคลอโรฟินอลได้เพียง 96.6% ดังรูปที่ 4.1 สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็ก 5%wt. ให้ประสิทธิภาพในการสลายสารพาราคลอโรฟินอลได้ดีที่สุด เนื่องจากให้ประสิทธิภาพที่สูง และใช้เวลาในการสลายพาราคลอโรฟินอลน้อยที่สุด ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อในปฏิกิริยามีปริมาณเฟอร์ริกไอออน (Fe³⁺) มากเกินไป จะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ (4.1) เกิดขึ้น

ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ควรจะไปทำปฏิกิริยากับเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dongju Y. และคณะ [12] ดังนั้นอัตราการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณเหล็ก 10%wt. จึงลดลง

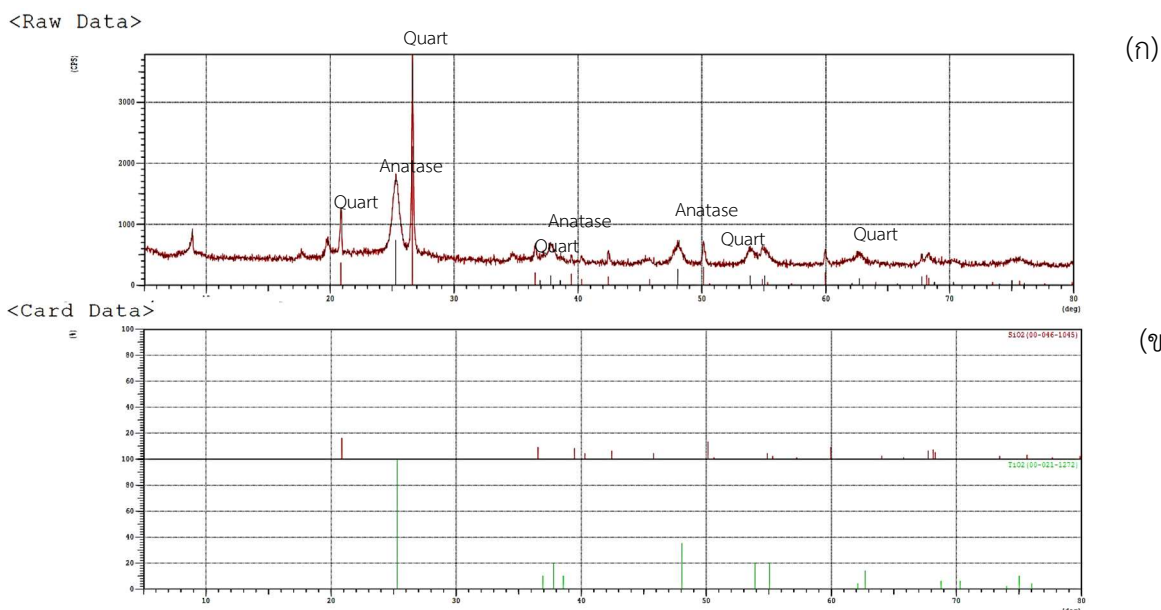


รูปที่ 4.1 ผลของความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์เหล็กที่มาจากเฟอร์ริกไนเตรตในการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล (ความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า pH สารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 30 มิลลิโมลต่อลิตร และกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์)

4.2 คุณลักษณะและคุณสมบัติของ Fe-doped TiO_2 /diatomite

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ Fe-doped TiO_2 /diatomite

เมื่อนำ Fe-doped TiO_2 /diatomite ไปตรวจวัดโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer พบว่าเกิดพีคที่ตำแหน่ง 2 Theta (2θ) เท่ากับ 21 27 36 50 และ 60 แสดงถึงผลึกของซิลิกาในรูปแบบควอตซ์ (Quartz) ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งของ SiO_2 ในฐานข้อมูล [JCPDS: 00-046-1045] และที่ตำแหน่ง 2 Theta (2θ) เท่ากับ 25 38 และ 48 แสดงถึงผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบอนาเทส (Anatase) ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งของ TiO_2 ในฐานข้อมูล [JCPDS: 00-021-1272] ดังรูปที่ 4.2



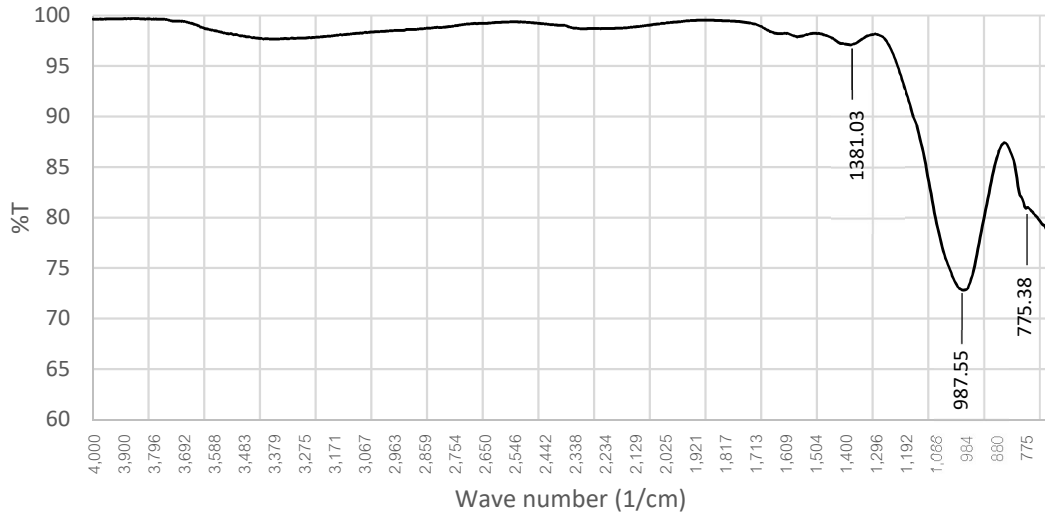
รูปที่ 4.2 ผลตรวจโครงสร้าง Fe-doped TiO_2 /diatomite ด้วย X-Ray Diffractometer (ก) ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) ผลจากฐานข้อมูลของโปรแกรม

4.2.2 การวิเคราะห์ขนาดและปริมาตรของรูพรุน และพื้นที่ผิวของ Fe-doped TiO_2 /diatomite

จากการวิเคราะห์ Fe-doped TiO_2 /diatomite ด้วยเครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวและความพรุนของวัสดุ โดยใช้วิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET) พบว่ารูพรุนมีขนาดเท่ากับ 124.2 อังสตรอม ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มประเภท mesoporous material อ้างอิงตามบทความของ ดร.อิชา ฉายสุวรรณ และคณะ [27] ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 25.62 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีปริมาณพื้นที่ผิวเท่ากับ 74.28 ตารางเมตรต่อกรัม

4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันใน Fe-doped TiO_2 /diatomite

จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันใน Fe-doped TiO_2 /diatomite พบว่ามีหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si ที่ wave number เท่ากับ 987.55 $1/\text{cm}$ เป็นหมู่ฟังก์ชันในไดอะตอมไมต์ ซึ่งตรงกับผล FTIR ของไดอะตอมไมต์ของงานวิจัย Inchaurrondo N. และคณะ [18], [19] หมู่ฟังก์ชัน TiO_2 ที่ wave number เท่ากับ 775.38 $1/\text{cm}$ แสดงถึงการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR ของไทเทเนียมไดออกไซด์ของงานวิจัย Huang Z. และคณะ [14] และหมู่ฟังก์ชัน Fe-O-Ti ที่ wave number เท่ากับ 1381.03 $1/\text{cm}$ ซึ่งแสดงถึงการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO_2 /diatomite ผลของหมู่ฟังก์ชัน Fe-O-Ti สอดคล้องกับผล FTIR ของงานวิจัย Inchaurrondo N. และคณะ [19]



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ Fe-doped TiO₂/diatomite

4.2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของ Fe-doped TiO₂/diatomite

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของ Fe-doped TiO₂/diatomite โดยใช้เทคนิค X-ray Fluorescence พบว่ามีปริมาณเหล็กอยู่ 5.57%wt. ซึ่งร้อยละปริมาณของเหล็กเพิ่มขึ้นจากไดอะตอมไมต์ปกติ จาก 2.96%wt. ซึ่งเป็นผลจากงานวิจัยของ Inchaurrondo N. และคณะ [18], [19] และมีสารประกอบ SiO₂ เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมาจากองค์ประกอบของไดอะตอมไมต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

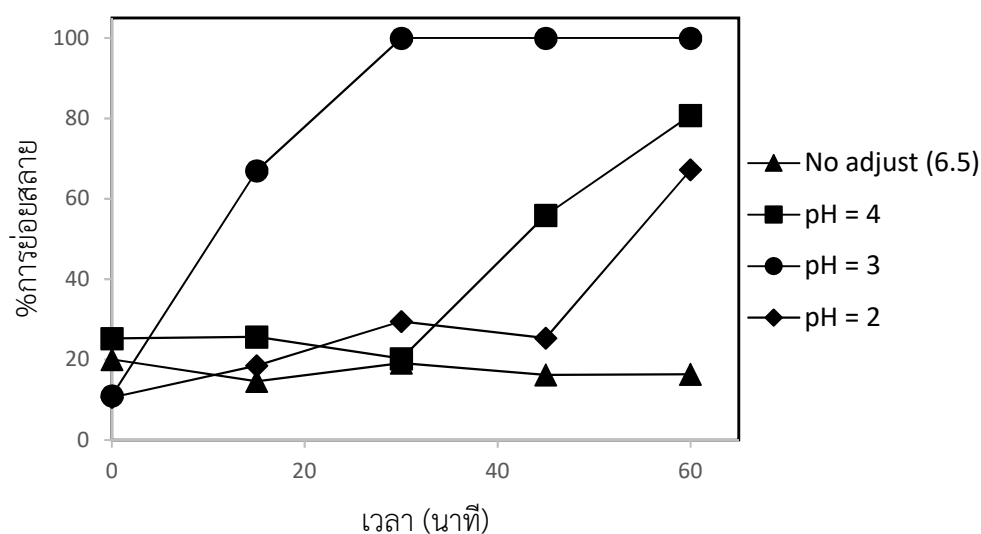
ตารางที่ 4.1 ร้อยละขององค์ประกอบของ Fe-doped TiO₂/diatomite

ธาตุ	O	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe
	46.1	5.26	22.5	0.183	1.01	0.193	19.2	5.57
สารประกอบ		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
		9.93	48.2	0.42	1.22	0.269	32.0	7.96

4.3 การหาขอบเขตของปัจจัยเพื่อใช้ในการหาสภาวะที่เหมาะสม

4.3.1 pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล

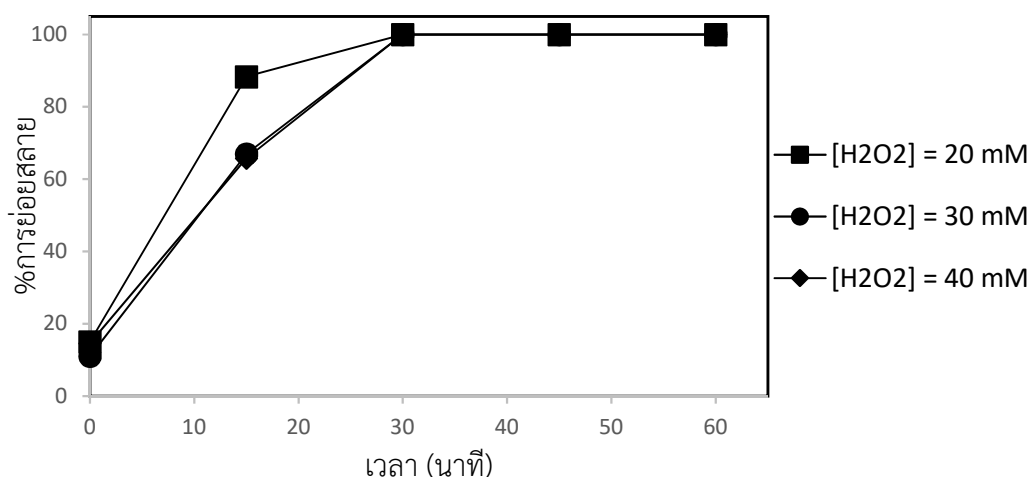
ความเป็นกรด-ด่างมีผลกระทบต่อการศึกษาการเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลในปฏิกิริยาเฟนตัน ดังนั้นผลของ pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลจึงถูกนำมาศึกษา ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าที่ pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 3 มีการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอล 99.8% ที่เวลา 30 นาที และมีการสลายพาราคลอโรฟินอล 80.8% 67.2% และ 16.4% ที่เวลา 60 นาที ของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลเท่ากับ 4 2 และ 6.5 (ค่า pH ดั้งเดิมของสารละลายที่ไม่ได้ปรับ) ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ผลของความแตกต่างของ pH เริ่มต้นของสารละลายในการสลายของพาราคลอโรฟินอล (ความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 20 มิลลิโมลต่อลิตร และกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์)

4.3.2 ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

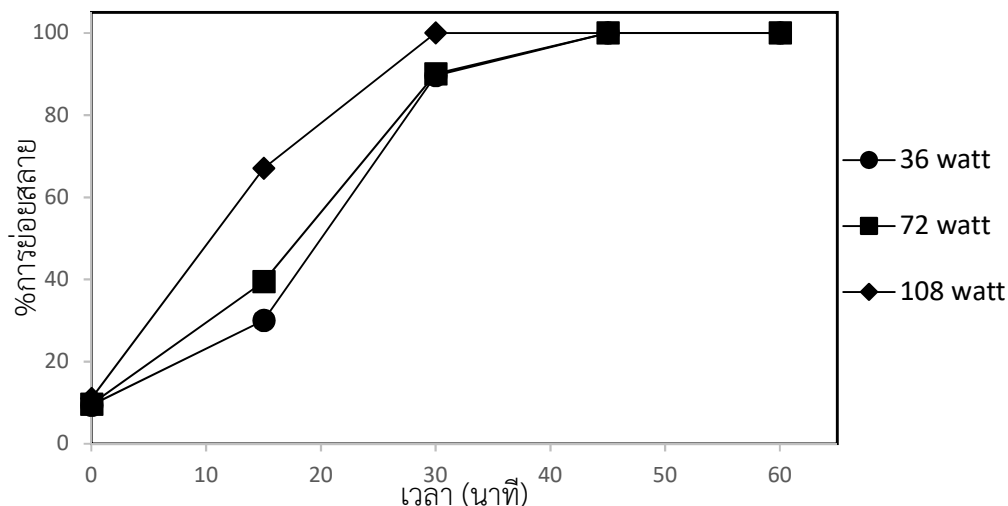
ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นปัจจัยหลักในการสลายพาราคลอโรฟินอล เนื่องจากเป็นหนึ่งในสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเฟนตัน จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 20 30 และ 40 มิลลิโมลต่อลิตร สามารถสลายพาราคลอโรฟินอลได้ 99.8% 99.6% และ 99.5% ตามลำดับ ที่เวลา 30 นาที แต่ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร จะมีอัตราการสลายพาราคลอโรฟินอลสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อื่นๆ



รูปที่ 4.5 ผลของความแตกต่างของความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการสลายของพาราคลอโรฟินอล (ความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า pH สารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์)

4.3.3 ค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี

เพื่อศึกษากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีมีต่อการสลายพาราคลอโรฟินอล ทำการศึกษาโดยการใช้กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีที่แตกต่างกัน 3 ค่า ได้แก่ 36 72 และ 108 วัตต์ จากรูปที่ 4.6 พบว่า การย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอลสามารถย่อยสลายได้ 99.4% 99.6% และ 99.8% ตามลำดับ โดยที่อัตราการสลายพาราคลอโรฟินอลจะมีค่าสูงสุดเมื่อค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีเท่ากับ 108 วัตต์ และ 72 กับ 36 วัตต์ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ผลของความแตกต่างของค่ากำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี (ความเข้มข้นเริ่มต้นของพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 20 มิลลิโมลต่อลิตร)

4.4 การออกแบบการทดลองและการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอล

การออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตัน โดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้การออกแบบแบบ Box-Behnken design (BBD) ภายใต้วิธี Response Surface Methodology (RSM) ในการออกแบบการทดลอง มีปัจจัยทั้งหมด 5 ปัจจัย ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล (2 3 และ 4) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (10 25 และ 40 มิลลิโมลต่อลิตร) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา (0.2 1.1 และ 2 กรัมต่อลิตร) กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี (36 72 และ 108 วัตต์) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (10 20 และ 30 นาที) ตัวแปรตาม คือ ร้อยละการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอล โดยการทดลองจะทำการทดลองซ้ำ 2 รอบ จะได้ลำดับการทดลองทั้งหมด 92 การทดลอง ซึ่งผลของการทดลองจะแสดงดังในตารางที่ 4.2 จากผลการทดลองการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอลจะอยู่ในช่วง 2.2 - 99.7%

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
1	2	10	1.1	72	20	14.3	38.7
2	4	10	1.1	72	20	17.6	25.51
3	2	40	1.1	72	20	35.1	39.2
4	4	40	1.1	72	20	36.5	25.9
5	3	25	0.2	36	20	12.5	11.0
6	3	25	2	36	20	45.7	49.3
7	3	25	0.2	108	20	73.2	66.1
8	3	25	2	108	20	98.4	104.4
9	3	10	1.1	72	10	5.6	29.0
10	3	40	1.1	72	10	10.3	29.5
11	3	10	1.1	72	30	95.2	95.5
12	3	40	1.1	72	30	99.5	95.9
13	2	25	0.2	72	20	4.4	4.9
14	4	25	0.2	72	20	6.5	27.4

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
15	2	25	2	72	20	99.5	79.0
16	4	25	2	72	20	19.9	30.0
17	3	25	1.1	36	10	4.5	-8.1
18	3	25	1.1	108	10	64.9	72.9
19	3	25	1.1	36	30	90.4	84.3
20	3	25	1.1	108	30	98.7	113.3
21	3	10	0.2	72	20	86.8	65.9
22	3	40	0.2	72	20	6.9	4.9
23	3	10	2	72	20	53.7	42.8
24	3	40	2	72	20	99.2	104.7
25	2	25	1.1	36	20	2.7	14.5
26	4	25	1.1	36	20	5.6	1.3
27	2	25	1.1	108	20	59.4	69.6
28	4	25	1.1	108	20	51.3	56.3

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
29	3	25	0.2	72	10	6.6	-2.1
30	3	25	2	72	10	65.4	66.7
31	3	25	0.2	72	30	75.0	94.9
32	3	25	2	72	30	88.9	102.5
33	2	25	1.1	72	10	17.8	16.6
34	4	25	1.1	72	10	8.7	3.4
35	2	25	1.1	72	30	99.6	83.1
36	4	25	1.1	72	30	87.2	69.8
37	3	10	1.1	36	20	12.4	26.9
38	3	40	1.1	36	20	28.4	27.4
39	3	10	1.1	108	20	97.1	82.0
40	3	40	1.1	108	20	97.4	82.4
41	3	25	1.1	72	20	16.9	13.1
42	3	25	1.1	72	20	15.2	13.1

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
43	3	25	1.1	72	20	19.4	13.1
44	3	25	1.1	72	20	14.9	13.1
45	3	25	1.1	72	20	15.2	13.1
46	3	25	1.1	72	20	12.1	13.1
47	2	10	1.1	72	20	38.0	38.7
48	4	10	1.1	72	20	30.4	25.5
49	2	40	1.1	72	20	31.3	39.2
50	4	40	1.1	72	20	17.7	25.9
51	3	25	0.2	36	20	2.8	11.0
52	3	25	2	36	20	57.2	49.3
53	3	25	0.2	108	20	75.1	66.1
54	3	25	2	108	20	99.4	104.4
55	3	10	1.1	72	10	4.9	29.0
56	3	40	1.1	72	10	26.5	29.5

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
57	3	10	1.1	72	30	99.7	95.5
58	3	40	1.1	72	30	99.7	95.9
59	2	25	0.2	72	20	2.2	4.9
60	4	25	0.2	72	20	9.3	27.4
61	2	25	2	72	20	69.8	79.0
62	4	25	2	72	20	15.8	30.0
63	3	25	1.1	36	10	8.0	-8.1
64	3	25	1.1	108	10	74.3	72.9
65	3	25	1.1	36	30	84.6	84.3
66	3	25	1.1	108	30	98.8	113.3
67	3	10	0.2	72	20	86.6	65.9
68	3	40	0.2	72	20	5.7	4.9
69	3	10	2	72	20	60.0	42.8
70	3	40	2	72	20	99.3	104.7

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
71	2	25	1.1	36	20	4.7	14.5
72	4	25	1.1	36	20	12.5	1.3
73	2	25	1.1	108	20	64.1	69.6
74	4	25	1.1	108	20	46.5	56.3
75	3	25	0.2	72	10	2.7	-2.1
76	3	25	2	72	10	88.8	66.7
77	3	25	0.2	72	30	89.4	94.9
78	3	25	2	72	30	97.8	102.5
79	2	25	1.1	72	10	17.8	16.6
80	4	25	1.1	72	10	8.7	3.4
81	2	25	1.1	72	30	99.6	83.1
82	4	25	1.1	72	30	74.6	69.8
83	3	10	1.1	36	20	12.7	26.9
84	3	40	1.1	36	20	28.4	27.4

ตารางที่ 4.2 ผลของการออกแบบการทดลองในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

ลำดับ การทดลอง	ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอล	ความเข้มข้นของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่ากำลังไฟฟ้า ของหลอดยูวี	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา	ร้อยละการย่อยสลายของ พาราคลอโรฟินอล	
						การทดลอง	การทำนาย
85	3	10	1.1	108	20	97.7	82.0
86	3	40	1.1	108	20	97.7	82.4
87	3	25	1.1	72	20	16.9	13.1
88	3	25	1.1	72	20	15.2	13.1
89	3	25	1.1	72	20	19.4	13.1
90	3	25	1.1	72	20	14.9	13.1
91	3	25	1.1	72	20	15.2	13.1
92	3	25	1.1	72	20	12.1	13.1

จากผลการทดลองสามารถสร้างสมการการทำนายผลร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ (4.2)

$$Y = - 29.5 + 51.9 A - 5.46 B + 10.7 C - 0.169 D - 2.70 E - 3.51 A*A + 0.0813 B*B + 26.30 C*C + 0.01652 D*D + 0.2920 E*E - 0.067 A*B - 19.83 A*C - 0.126 A*D - 0.242 A*E + 2.275 B*C - 0.00729 B*D - 0.0184 B*E - 0.147 C*D - 1.702 C*E - 0.0362 D*E \quad (4.2)$$

เมื่อ Y คือ ร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟีนอล

A คือ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟีนอล

B คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

C คือ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

D คือ กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี

E คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา

ในตารางที่ 4.3 จากการวิเคราะห์ค่า p-value เมื่อมีค่ามากกว่า 0.05 จะถือว่าปัจจัยนั้นในสมการไม่มีนัยสำคัญต่อการสลายพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงลดรูปโดยการตัดปัจจัยที่มีค่า p-value มากกว่า 0.05 ออกจากสมการ แต่ปัจจัย B หรือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถตัดออกได้ เนื่องจากว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเฟนตัน ซึ่งจะทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิล สาเหตุที่ของค่า p-value ของพจน์ B มีค่ามากกว่า 0.05 อาจจะเป็นเพราะว่า ขอบเขตของค่าที่กำหนดในการออกแบบการทดลองอาจจะอยู่ในช่วงที่ไม่มีผลกระทบต่อกรย่อยสลายพาราคลอโรฟีนอล ดังนั้นจากสมการที่ (4.2) จึงลดรูปสมการ ดังสมการที่ (4.3) และสามารถทำนายผลการสลายของพาราคลอโรฟีนอลได้ในสภาวะต่างๆ ดังที่แสดงในตาราง 4.2

$$\text{ร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟีนอล} = 92.1 + 15.19 A - 6.765 B - 2.5 C - 0.997 D - 4.26 E + 0.0856 B*B + 27.48 C*C + 0.01726 D*D + 0.3016 E*E - 19.83 A*C + 2.275 B*C - 1.702 C*E - 0.0362 D*E \quad (4.3)$$

เมื่อ Y คือ ร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟินอล

A คือ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล

B คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

C คือ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

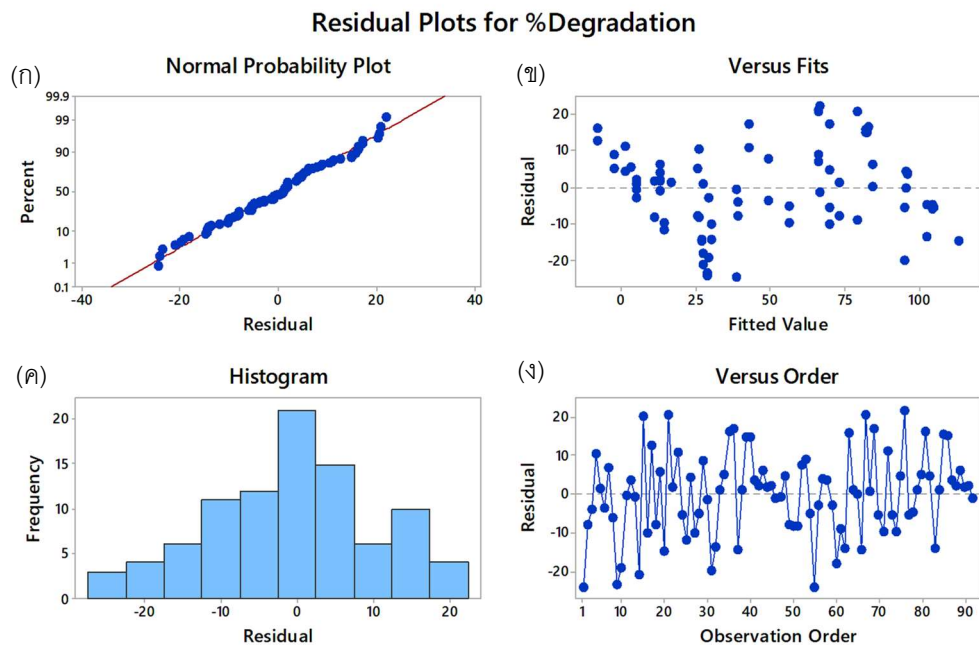
D คือ กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี

E คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์สมการการทำนายร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟีนอลด้วย
กระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	20	113800	5690.00	39.690	0.000
Linear	5	72734	14546.900	101.460	0.000
A	1	1404	1403.900	9.790	0.003
B	1	2	1.600	0.010	0.915
C	1	11746	11746.200	81.930	0.000
D	1	24256	24256.200	169.180	0.000
E	1	35326	35326.400	246.390	0.000
Square	5	27155	543100	37.880	0.000
A*A	1	215	215.400	1.500	0.224
B*B	1	5842	5842.100	40.750	0.000
C*C	1	7920	7920.300	55.240	0.000
D*D	1	8001	8000.600	55.800	0.000
E*E	1	14881	14881.100	103.790	0.000
2-Way Interaction	10	13910	1391.000	9.700	0.000
A*B	1	8	8.000	0.060	0.814
A*C	1	2549	2549.200	17.780	0.000
A*D	1	165	165.000	1.150	0.287
A*E	1	47	46.900	0.330	0.569
B*C	1	7543	7543.200	52.610	0.000
B*D	1	124	124.100	0.870	0.355
B*E	1	61	60.900	0.420	0.517
C*D	1	181	180.700	1.260	0.265
C*E	1	1877	1876.700	13.090	0.001
D*E	1	1355	1355.500	9.450	0.003
Error	71	10180	143.400		
Lack-of-Fit	20	8224	411.200	10.720	0.000
Pure Error	51	1956	38.400		
Total	91	123980			

จากรูป 4.7 แสดงให้เห็นว่าข้อมูลจากการทดลอง กับสมการ 4.3 มีความสอดคล้องกัน และสามารถนำไปทำนายผลการสลายพาราคลอโรฟินอลได้จริง จากกราฟความน่าจะเป็นในรูปที่ 4.7 (ก) ข้อมูลที่ได้จากการทดลองมีการกระจายตัวบนเส้นตรงของสมการการทำนายผลการสลายพาราคลอโรฟินอลอย่างสม่ำเสมอ แสดงให้เห็นว่าสมการการทำนายผลการย่อยสลายของพาราคลอโรฟินอลมีความเข้ากันกับผลการทดลอง ในรูปที่ 4.7 (ข) คือกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความคลาดเคลื่อนกับผลการทำนายการสลายพาราคลอโรฟินอล จะเห็นได้ว่าข้อมูลจากการทำนายค่อนข้างมีการกระจายตัวที่ดี และมีค่าการคลาดเคลื่อนที่ไม่สูงมาก กราฟแผนภูมิฮิสโตแกรมที่ถูกแสดงในรูปที่ 4.7 (ค) ซึ่งจากแผนภูมิจะเห็นได้ว่าเป็นรูปทรงระฆังคว่ำ สรุปได้ว่าข้อมูลมีความคลาดเคลื่อนเพียงเล็กน้อย จากรูป 4.7 (ง) แสดงถึงกราฟความคลาดเคลื่อนกับลำดับการทดลอง จะเห็นว่ามีแต่ละลำดับการทดลองมีความคลาดเคลื่อนที่ไม่สูงมากนัก จากผลลัพธ์ทั้งหมดเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการกระจายของข้อมูลการทดลองค่อนข้างดี มีค่าความคลาดเคลื่อนที่ไม่สูงมากเมื่อเทียบสมการการทำนายการสลายตัวของพาราคลอโรฟินอลกับข้อมูลการทดลอง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสมการที่ได้จากการออกแบบการทดลอง สามารถใช้ในการทำนายผลการสลายตัวของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO_2 /diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



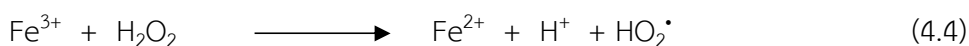
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความคลาดเคลื่อนของการสลายพาราคลอโรฟินอล (ก) กราฟความน่าจะเป็น (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความคลาดเคลื่อนกับผลการทำนาย (ค) กราฟแผนภูมิฮิสโตแกรม (ง) กราฟความคลาดเคลื่อนกับลำดับการทดลอง

4.5 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรหลักต่อการสลายของพาราคลอโรฟินอล

จากผลของการออกแบบการทดลอง สามารถหาผลกระทบของปัจจัยที่มีผลต่อการสลายของพาราคลอโรฟินอลได้ ดังรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงถึงผลกระทบของปัจจัยหลัก ดังนี้ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี และเวลาในการทำปฏิกิริยา

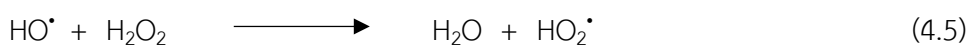
4.5.1 ผลของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล

ผลกระทบของ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลในช่วงขอบเขต 2 – 4 ต่อการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 4.8 (ก) แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการเพิ่มค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลลดลง เนื่องจากที่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลต่างๆ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟอร์รัสไอออน (Fe²⁺) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเพนตันเพื่อการสลายพาราคลอโรฟินอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dongju Y. และคณะ [12] ดังแสดงในสมการที่ (4.4)



4.5.2 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นหนึ่งในสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเพนตัน ดังนั้นความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จึงมีผลกระทบต่อการผลิตอนุมูลไฮดรอกซิลเพื่อทำการสลายพาราคลอโรฟินอล จากรูป 4.8 (ข) จะเห็นว่า เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จาก 10 ถึง 25 มิลลิโมลต่อลิตร ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลลดลง และประสิทธิภาพการสลายจะเพิ่มเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จาก 25 ถึง 40 มิลลิโมลต่อลิตร เนื่องจาก ถ้าในระบบมีปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากเกินไป อาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมการ (4.5) เกิดขึ้น คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแย่งทำปฏิกิริยากับอนุมูลไฮดรอกซิล ส่งผลให้อนุมูลไฮดรอกซิลที่จะทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลมีจำนวนลดลง ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายพาราคลอโรฟินอลลดลงเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou T. และคณะ [10] ซึ่งได้ทำการใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปในกระบวนการโฟโตเพนตันจนมากเกินไป



4.5.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงในกระบวนการโฟโตเพนตัน แสดงในรูปที่ 4.8 (ค) พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.2 ถึง 2 กรัมต่อลิตร จะส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลจาก 10% เป็น 60% เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือการเพิ่มปริมาณเหล็กลงในกระบวนการโฟโตเพนตัน ส่งผลให้มีเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) เพิ่มขึ้นในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำให้เกิดอนุมูลไฮดรอกซิลมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhou T. และคณะ [10] ซึ่งอนุมูลไฮดรอกซิลเป็นสารสำคัญที่จะทำให้เกิดการสลายพาราคลอโรฟินอล

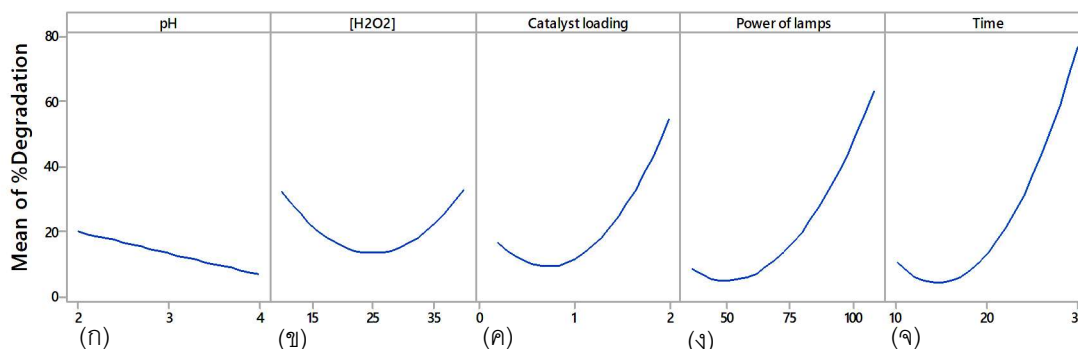
4.5.4 ผลของกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี

ผลกระทบของกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี แสดงในรูปที่ 4.8 (ง) ขอบเขตของการทดลองคือ 36 72 และ 108 วัตต์ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มกำลังของหลอดไฟจาก 36 วัตต์ เป็น 108 วัตต์ ประสิทธิภาพในการสลายพาราคลอโรฟินอลจะเพิ่มจาก 10% เป็น 70% เนื่องจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีเปรียบเสมือนการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาเพนตัน ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพนตันสูงขึ้น ดังงานวิจัยของ Jia L. และคณะ [28] ทำให้ผลผลิตสารอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลได้มากขึ้น ส่งผลให้มีสารอนุมูลอิสระมากพอที่จะไปทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอล

4.5.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ตัวแปรหลักสุดท้ายคือเวลาในการทำปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 4.8 (จ) ซึ่งขอบเขตของเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 10 นาที ถึง 30 นาที จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสลายพาราคลอโรฟินอลเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน เนื่องจากว่า เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จะทำให้ในระบบมีอนุมูลไฮดรอกซิลเพื่อทำการสลายพาราคลอโรฟินอลเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jia L. และคณะ [28]

Main Effects Plot for %Degradation Fitted Means



รูปที่ 4.8 ผลกระทบหลักของตัวแปรต่อการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตัน โดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล (ข) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ค) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ง) กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี (จ) เวลาในการทำปฏิกิริยา

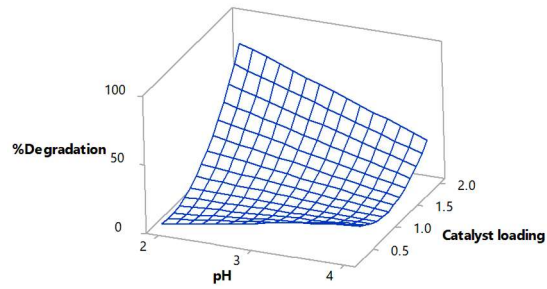
4.6 การศึกษาผลกระทบของตัวแปรร่วมที่มีผลต่อการสลายของพาราคลอโรฟินอล

จากรูปที่ 4.9 (ก) แสดงถึงผลกระทบร่วมของค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล มีผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงของไอออนของเหล็ก จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลสูง จะต้องทำการทดลองที่ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลต่ำ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูง

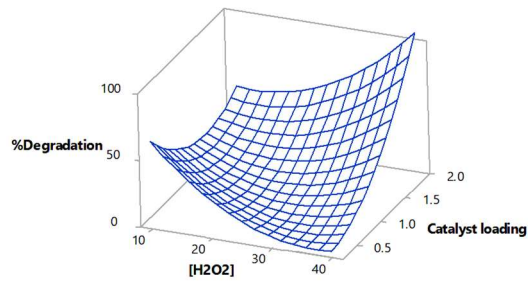
จากรูปที่ 4.9 (ข) แสดงถึงผลกระทบร่วมของ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งสองปัจจัยเปรียบเสมือนสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเพนตัน ดังนั้น จากผลการทดลองพบว่า ถ้าต้องการประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลสูง จะต้องทำการเพิ่มทั้งความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.9 (ค) แสดงถึงผลกระทบร่วมของ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา กับเวลาในการทำปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าในสถานะที่เวลาในการทำปฏิกิริยาสูง จะให้ประสิทธิภาพในการสลายพาราคลอโรฟินอลสูงเสมอ แม้ว่าจะใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ

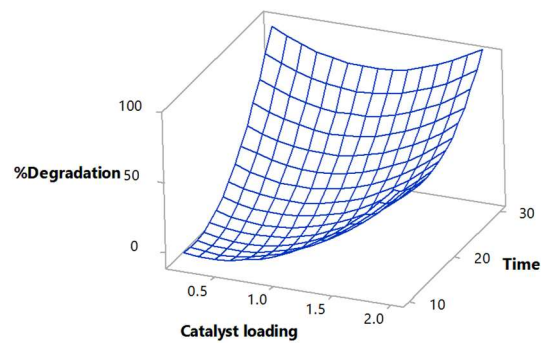
จากรูปที่ 4.9 (ง) แสดงถึงผลกระทบร่วมของ กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี กับเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าในสถานะที่กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีสูง จะมีอัตราการสลายพาราคลอโรฟินอลสูงกว่า เมื่อเทียบกับกำลังไฟฟ้าต่ำ ณ เวลาการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน



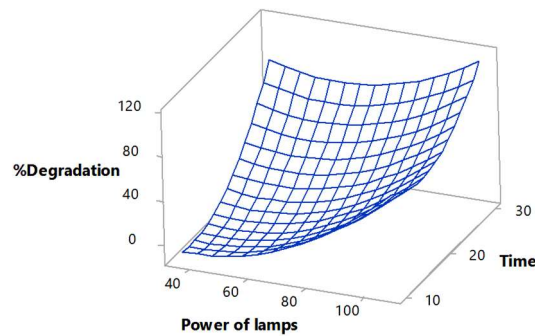
(ก)



(ข)

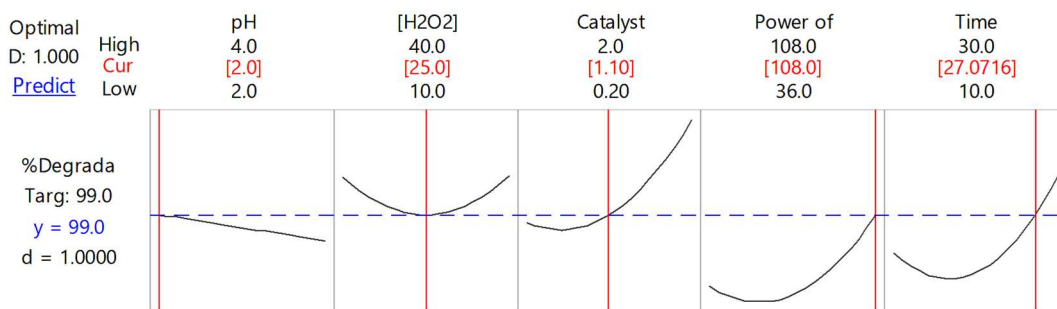


(ค)



(ง)

รูปที่ 4.9 ผลกระทบของตัวแปรร่วม (ก) ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอลกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ค) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาในการทำปฏิกิริยา (ง) กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวีกับเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายสลายพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

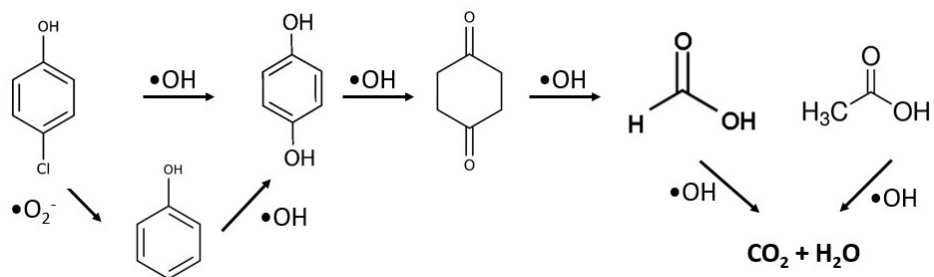
4.7 การหาสภาวะที่เหมาะสมของการสลายพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟีนอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปภาพที่ 4.10 จากผลลัพธ์จะได้สภาวะในการสลายพาราคลอโรฟีนอลที่ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟีนอล เท่ากับ 2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 25 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1.1 กรัมต่อลิตร กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 27 นาที ซึ่งจะได้ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟีนอลอยู่ที่ 99.0%

เพื่อทำการพิสูจน์ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการออกแบบ สามารถนำไปใช้ได้จริง จึงได้ทำการทดลองการสลายพาราคลอโรฟีนอล ในสภาวะดังกล่าวคือ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟีนอล เท่ากับ 2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 25 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1.1 กรัมต่อลิตร กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 27 นาที จากผลการทดลองพบว่า การสลายพาราคลอโรฟีนอลมีค่า เท่ากับ 99.6% 99.0% และ 99.6% ตามลำดับการทดลอง ซึ่งเป็นข้อพิสูจน์ว่าสามารถนำสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการออกแบบการทดลองไปใช้งานได้จริง

4.8 กลไกการการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

จากการสลายของพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite สามารถสรุปกลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลได้ดังนี้ เริ่มต้นจากในระหว่างทำการทดลองระบบเป็นระบบเปิด จึงทำให้มีแก๊สออกซิเจน (O₂) ทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ฟินอล (Phenol) เกิดขึ้น และสามารถตรวจพบเจอไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) ในผลิตภัณฑ์ของการสลายพาราคลอโรฟินอล ซึ่งเป็นไปได้ว่าไฮโดรควิโนน จะเกิดจากอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอล และทำปฏิกิริยาฟินอล ต่อจากนั้นจะเกิดการสลายอย่างต่อเนื่องโดยใช้ออนุมูลอิสระไฮดรอกซิล จะเกิดผลิตภัณฑ์ดังนี้ 1,4-benzoquinone กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และสลายจนกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 กลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียม Fe-doped TiO₂/diatomite เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ เหล็ก 5%Wt. ให้ประสิทธิภาพในการสลายสารพาราคลอโรฟินอลได้ดีที่สุด โดยโครงสร้างผลึก ของ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นผลึกของซิลิกาในรูปแบบควอตซ์ (Quartz) และผลึกของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบอนาเทส (Anatase) มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 124.2 อังสตรอม ซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มประเภท mesoporous material มีปริมาณรูพรุนเท่ากับ 25.62 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีปริมาณพื้นที่ผิวเท่ากับ 74.28 ตารางเมตรต่อกรัม จากการ วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบน Fe-doped TiO₂/diatomite พบว่า มีหมู่ฟังก์ชันของ Si-O-Si ซึ่งแสดง ถึงผลึกของซิลิกาในไดอะทอมไมต์ มีหมู่ฟังก์ชันของ TiO₂ ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และมีหมู่ฟังก์ชันของ Fe-O-Ti ซึ่งแสดงถึงว่ามีเหล็กเคลือบอยู่บนพื้นผิว ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของ Fe-doped TiO₂/diatomite พบว่า มีปริมาณเหล็กอยู่ 5.57%wt. ซึ่งเพียงพอสำหรับการทำปฏิกิริยาเฟนตัน และมีสารประกอบ SiO₂ และ TiO₂ เป็นสารประกอบหลัก

การออกแบบการทดลองและการหาสภาวะที่เหมาะสมกับการสลายพาราคลอโรฟินอล ด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite โดยการใช้ เทคนิคการออกแบบแบบ Box-Behnken design (BBD) ภายใต้วิธี Response Surface Methodology (RSM) ในการออกแบบการทดลอง มีปัจจัยทั้งหมด 5 ปัจจัย ได้แก่ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณของ ตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี และเวลาในการทำปฏิกิริยา ตัวแปรตามคือ ร้อยละการสลายของพาราคลอโรฟินอล พบว่า สมการการทำนายที่ได้จากการออกแบบการ ทดลอง สามารถนำมาใช้ในการทำนายการสลายพาราคลอโรฟินอลในสภาวะต่างๆ และสามารถ หาสภาวะที่เหมาะสมในการสลายพาราคลอโรฟินอลได้ จากผลการทดลองพบว่าถ้าต้องการเพิ่ม ประสิทธิภาพในการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเฟนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite จะต้องทำการทดลองในสภาวะที่ค่า pH เริ่มต้นของสารละลาย พาราคลอโรฟินอลต่ำ และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี และเวลาในการทำปฏิกิริยาสูง และสภาวะที่เหมาะสมในการสลาย

พาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตันโดยใช้ Fe-doped TiO₂/diatomite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ค่า pH เริ่มต้นของสารละลายพาราคลอโรฟินอล เท่ากับ 2 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 25 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1.1 กรัมต่อลิตร กำลังไฟฟ้าของหลอดไฟยูวี เท่ากับ 108 วัตต์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 27 นาที ซึ่งจะได้ประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลอยู่ที่ 99.4%

กลไกการสลายพาราคลอโรฟินอลด้วยกระบวนการโฟโตเพนตันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite ที่ตรวจพบคือ ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลทำให้เกิดฟินอล และตรวจพบเจอไฮโดรควิโนน ซึ่งเป็นไปได้ว่าจะเกิดจากอนุมูลไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับพาราคลอโรฟินอลและฟินอล จากนั้นจะเกิดการสลายอย่างต่อเนื่อง จะเกิดผลิตภัณฑ์ดังนี้ 1,4-benzoquinone กรดฟอร์มิก กรดอะซีติก และสลายจนกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสลายพาราคลอโรฟินอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite
2. ศึกษาการสลายสารตั้งต้นอื่นๆ นอกจากพาราคลอโรฟินอลเพื่อการประยุกต์การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-doped TiO₂/diatomite สำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] กฤษณล กীরติวิทยายุต. “การหาปริมาณฟีนอล ในแหล่งน้ำโดยใช้เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมตรี”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา, 2528.
- [2] Wu, Y., Taylor, K. E., Biswas, N. and Bewtra, J.A. “Comparison of Additive in the Remove of Phenol Compound by Peroxidase - catalyzed Polymerization”, **Water Research**, vol. 31, 1997, pp. 2699- 2704.
- [3] Caza, N., Bewtra, J.A., Biswas, N. and Taylor, K.E. “Removal of Phenolic Compounds from Synthetic Wastewater Using Soybean Peroxidase”, **Water Research**, vol. 33, 1998, pp. 3012-3018.
- [4] Armour, M.A.. “**Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide**”, The United State of America, CRC Press Inc, 1991.
- [5] Buchanan, I.D., Nicell, J.A. and Wagner, M. “Reactor Models for Horseradish Peroxidase – catalyzed Aromatic Removal”, **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 124, 1998, pp. 794-802.
- [6] กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและ สิ่งแวดล้อม, “กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม”, ฉบับที่/ 3, 2539
- [7] จุวัลณีย์ แสงระวี, “การศึกษาความเป็นไปได้ของซิงค์ข้าวโพดในการดูดซับสารประกอบกลุ่มฟีนอลิกในน้ำทิ้ง”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา, 2546.
- [8] Francois M., Liliane C. “Chlorophenol”, **Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [9] Jung, M-W., Ahh, K-H., Lee, Y., Kim, K-P., Rhee, J-S., Park, J-T. and Paeng, K-J., “Adsorption Characteristics of Phenol and Chlorophenol on Granular Activated Carbons (GAC)”, **Microchemical Journal**, Vol. 70, 2001, pp. 123-131.
- [10] Zhou T., Li Y., Ji J., Wong F., Lu X. “Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway, and effect factors” **Separation and Purification Technology**, vol.62, 2008, pp.551-558
- [11] Han C., Lizhong Z., Hehua Z., Dongju Y., Qian Z., Xiufeng Z., Jianhui L. “Highly active iron-containing silicotungstate catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of 4-chlorophenol” **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.406, 2015, pp.72-77

- [12] Dongju Y., Lizhong Z.X.Z., Han C.Q.Z. “Iron-glutamante-silicotungstate ternary complex as highly active heterogeneous Fenton-like catalyst for 4-chlorophenol degradation” **Chinese Journal of Catalyst**, vol.36, 2015, pp.2203-2210
- [13] USP technologies solutions for a clean environment. “**Hydrogen Peroxide for Industrial Application**” [Online]. Available: <http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=83&name=Industrial-Applications>
- [14] Huang Z., Wu P., Gong B., Zhang X, Liao Z., Chiang P-C. “Immobilization of visible light-sensitive (N, Cu) co-doped TiO₂ onto rectorite for photocatalytic degradation of p-chlorophenol in aqueous solution”, **Applied Clay Science**, vol.142, 2017, pp. 128-135.
- [15] ดร.นัตตา เวชชากุล, “ไทเทเนียมไดออกไซด์กับการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ”, **Energy and Environment**, vol.38, 2012, pp. 53-55.
- [16] Pal N.K., Kryschi C. “improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped TiO₂ nanoparticles: A comparative study”, **Chemosphere**, vol.144, 2016, pp. 1655-1664.
- [17] Peny S., Parida K.M., Naik B. “Facile fabrication of mesoporosity driven N-TiO₂@CS nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity”, **RSC Advances**, vol.15, 2013, pp. 4976-4984
- [18] Inchaurrenondo N., Ramos C.P., Zerjav G., Pintar A., Haure P. “Modified diatomite for Fenton-like oxidation of phenol” **Microporous and Mesoporous Materials**, vol.239, 2017, pp.396-408
- [19] Inchaurrenondo N., Font J., Ramos C.P., Haure., “Natural diatomite: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation” **Applied Catalyst B: Environmental**, vol.181, 2016, pp.481-494
- [20] I bathmat. “ดินเบา หรือไดอะตอมไมต์ คืออะไร” [Online]. Available: <https://www.ibathmat.com/what-is-diatomite/>
- [21] U.S. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. “4-Chlorophenol”. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Chlorophenol>
- [22] จีราวรรณ ศรีโยม “การบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเฟนตันร่วมกับการตกตะกอน: วิเคราะห์การลดลงของค่า COD และสารเคมีตกค้างในน้ำและตะกอน”, [Online]. Available: <http://kb.psu.ac.th/psukb/handle/2553/2613>

- [23] ณัฐรุศณิน ศุภเมธานนท์. “การใช้เศษเครื่องปั้นดินเผาชนิดไม่เคลือบจากตำบลด่านเกวียนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพนต์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย” คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
- [24] คู่มือสื่อการสอนวิชาเคมี. “ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี” สำนักงานคณะกรรมการการศึกษาขั้นพื้นฐาน และคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [25] Modify: Technology News. “Semiconductor คืออะไร (สารกึ่งตัวนำ)”, [Online]. Available: <https://www.modify.in.th/20799>
- [26] World Chemical Group. “ไททาเนียมไดออกไซด์” [Online]. Available: <http://worldchemical.co.th/th/product-detail-ไททาเนียมไดออกไซด์.html>
- [27] ดร.อชิชา ฉายสุวรรณ, รศ.ดร.วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์. “การพัฒนาเทคโนโลยีด้านเคมีพื้นผิวและตัวเร่งปฏิกิริยา”, สาขาเคมีอินทรีย์ สหสาขาปิโตรเลียมและพอลิเมอร์ และสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม
- [28] Jia L., Jia-Yu W., Chun-Li K., Fei P., Han-Fei L., Ting Y., Lei S., Hong-Liang W. “Photo-Fenton effect of 4-chlorophenol in ice” *Journal of Hazardous Materials*, vol.261, 2013, pp.500-511
- [29] ทรงพล รติศพงษ์, กรรณการ์ บุตรเอก, ขนิษฐา อัครชัยณรงค์. *โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์নীติเวช. 2546.*
- [30] Haithem B.H., Ali S., Wahida L., Patrick D.C., Maria E.G., Mourad B.Z. “Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous system by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation process” *Comptes Rendus Chimie*, vol.1, 2017, pp.1-10
- [31] Wang M., Fang G., Liu P., Zhou D., Dongju C.M., Zhan Z.J. “Fe₃O₄@β-CD nanocomposite as heterogenous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol” *Applied Catalyst B: Environmental*, vol.16, 2016.
- [32] Chamaaro E., Marco A., Esplugas S. “Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability”. *Wat.Res.*, vol.35, 2001, pp. 1047-1051.
- [33] Ghaly Montaser Y., Hartel G. “Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study”, *Waste Management*, vol.21, 2001, pp. 41-47.
- [34] Michael I., Hapeshi E., Osorio V., Perez S., Petrovic M., Zapata A., Barcelo D., Fatta-Kassinos D. “Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation”, *Science of The Total Environment*, vol.430, 2012 pp. 167-173.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายวงศกร สองเมืองแก่น
วัน เดือน ปีเกิด	24 ตุลาคม 2537 ที่ลพบุรี
ที่อยู่	99/130 หมู่บ้านธาราฟ้าใส ถนนพหลโยธิน ตำบลปากเพรียว อำเภอเมือง จังหวัดสระบุรี 18000
ประวัติการศึกษา	2556 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2560 วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย	
พ.ศ.2559	ฝึกงาน ณ บริษัท SCG chemical จังหวัดระยอง
พ.ศ.2560	เสนองานวิจัยเรื่องการสลายสีเมทิลออเรนจ์ด้วยกระบวนการโฟโตแคแทลิสต์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนไดอะตอมไมต์
พ.ศ.2560	นักวิจัยแลกเปลี่ยน National Kaohsiung Marine University ประเทศไต้หวัน
พ.ศ.2562	นักวิจัยแลกเปลี่ยน National Kaohsiung University of Science and Technology ประเทศไต้หวัน